



**António Paulo
Gomes Ramalho**

**Incorporação de Nanopartículas em Termoplásticos
para Aplicações em Fabrico Aditivo**



**António Paulo
Gomes Ramalho**

Incorporação de Nanopartículas em Termoplásticos para Aplicações em Fabrico Aditivo

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Esta dissertação contou com o apoio dos projetos:

UID/EMS/00481/2019-FCT - FCT -
Fundação para a Ciência e a
Tecnologia

CENTRO-01-0145-FEDER-022083 -
Programa Operacional Regional do
Centro (Centro2020), através do
Portugal 2020 e do Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

Dedico este pequeno pedaço de mim e do meu esforço à minha família por me ter acompanhado e incentivado a lutar nesta árdua jornada da minha vida.

Dedico este pequeno pedaço de mim e do meu esforço à minha namorada, foi ela que diariamente me acompanhou e me deu a segurança necessária para acreditar que seria capaz de prosseguir e terminar este pequeno trajeto. Sem ti nenhuma das minhas conquistas teria significado.

Dedico este pequeno pedaço de mim e do meu esforço aos meus colegas e amigos, que me acompanharam nos momentos de diversão e nas infindáveis horas de trabalho, todos vocês marcaram quem hoje sou e todas essas memórias jamais serão apagadas. Um especial obrigado ao Nelson Fernandes, João Pedro e Paulo Guerreiro, que sempre aturaram as minhas lamentações e parvoíces, mas que nem por isso desistiram de me ouvir e acompanhar.

Dedico este pequeno pedaço de mim e do meu esforço, em especial, aos meus pais, pois tudo o que hoje sou e conquistei, devo-o a eles. Por todos os sacrifícios que fizeram por mim e pelo meu bem-estar e por todos os apertos no peito que sentiram quando eu não estive bem, aqui fica o meu eterno agradecimento.

O Júri

Presidente

Prof. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais

Doutora Maria Alexandra Lopes da Fonseca
Engenheira de Investigação, Lynx - Advanced Composites, Lda. (Arguente)

Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto
Professor Auxiliar em Regime Laboral da Universidade de Aveiro (Orientador)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram com um pouco de si e do seu tempo para que o desenvolvimento deste projeto fosse possível.

Aos orientadores, Professor Victor Neto e Professora Paula Vilarinho por todo o conhecimento que me transmitiram ao longo destes meses, bem como pelas suas críticas e conselhos mas, principalmente, pelos sorrisos e várias palavras de encorajamento.

Ao Professor Martinho e à Doutoranda Sara Silva, da Escola Superior de Aveiro Norte, por terem disponibilizado o equipamento necessário para a realização da trituração das várias misturas produzidas.

Aos meus colegas, Bernardo Amorim e Tiago Gomes pela paciência que tiveram comigo e por terem sido o mecanismo impulsionador para o desenvolvimento rápido e coerente deste projeto.

Ao Nuno Almeida pela constante disponibilidade e pela admirável vontade de transmitir o mais ínfimo pormenor de cada uma das etapas e dos resultados atingidos com a realização dos diversos ensaios de microscopia eletrónica.

À Diana Fidalgo por toda a ajuda e horas do seu tempo dispensadas para realizar e resolver os inúmeros problemas e impasses encarados durante a realização dos testes de condutividade térmica e índice de fluidez.

Ao engenheiro Ricardo Beja por todo o auxílio dado na realização dos ensaios de tração do filamento produzido, bem como na análise dos resultados daí obtidos.

Ao Carlos Brites pela incansável ajuda que me prestou no processo de análise de resultados e estruturação da dissertação e admirável disposição com que sempre me recebeu.

Aos meus pais e namorada por me apoiarem, sacrificarem e lutarem para que tivesse oportunidade de concretizar este sonho.

Palavras-chave

Fabrico Aditivo; Fabrico por Filamento Fundido (FFF - *Fused Filament Fabrication*); Ácido Polilático (PLA - *Polylactic Acid*); Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS - *Acrylonitrile Butadiene Styrene*); Nanopartículas; Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*); Microanálise Elementar (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*).

Resumo

Diariamente, são colocados entraves e levantadas questões referentes aos utilizadores de consumíveis presentes na indústria e às repercussões que estas apresentam nos recursos enquanto fontes naturais de matérias-primas finitas e esgotáveis. Deste modo, torna-se indispensável proceder ao desenvolvimento de novas soluções de produção que otimizem a utilização dos mesmos. Da necessidade de redução de desperdícios e da rápida resposta ao consumidor, bem como da personalização individual dos bens consoante as suas necessidades pessoais, o fabrico aditivo tem vindo a tornar-se uma parte cada vez mais importante na designada indústria 4.0.

Uma das principais e mais utilizadas técnicas de produção associada à gama do fabrico aditivo é designada por modelação por deposição de filamento fundido (FFF - *Fused Filament Fabrication*), habitualmente conhecida por “impressão 3D”. Este processo apresenta elevadíssimo potencial, uma vez que permite a produção de objetos de geometrias complexas e de boa qualidade dimensional e superficial, sem necessidade de se procederem a posteriores etapas de maquinagem e, consequentemente, ao desperdício de recursos.

Apesar de esta técnica apresentar inúmeras vantagens e se ter vindo a difundir até ao mercado doméstico, é importante salientar-se que a matéria de maior consumo assenta nos materiais termoplásticos e cujas características são, de acordo com a aplicação de cada um dos mesmos, bastante específicas. Deste modo, é possível afirmar-se que este será um fator negativo para a possível propagação desta técnica à restante indústria da produção, encontrando-se limitada às características intrínsecas aos materiais disponíveis no mercado.

Assim, com a evolução tecnológica e com a crescente procura destas soluções de fabrico, nomeadamente para produção de peças de dimensões reduzidas e propriedades específicas, torna-se essencial o desenvolvimento de novos materiais. Como tal, uma das possíveis soluções a aplicar para engrandecer esta tendência passará por selecionar um termoplástico de utilização fácil e comum, incorporando-lhe novas propriedades e características com base na utilização de nanopartículas provenientes de outros recursos materiais.

Na presente dissertação, selecionou-se ácido polilático (PLA - *Polylactic Acid*), um dos termoplásticos de maior utilização na modelação por deposição de filamento fundido, incorporando-se nanopartículas de cobre. Desta forma, procedeu-se a um plano de trabalho experimental que viria a possibilitar o processamento e caracterização mecânica, térmica, elétrica e reológica deste nanocompósito, aferindo-se qual a variação de propriedades relativamente ao termoplástico virgem.

Keywords

Additive Manufacturing; Fused Filament Fabrication (FFF); Polylactic Acid (PLA); Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS); Nanoparticles; Scanning Electron Microscopy (SEM); Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Abstract

Every day, several obstacles and questions regarding the users of consumables in the industry and the repercussions they present in resources as natural sources of finite and exhaustible raw materials are raised. Thus, it is necessary to develop new production solutions that will optimize their use. From the need of a waste reduction and a quick response to the consumer, as well as an individual customization of goods according to their personal needs, additive manufacturing has become an increasingly important part of the so-called Industry 4.0.

One of the main and most widely used production techniques associated with additive manufacturing is called FFF (Fused Filament Fabrication), commonly known as "3D Printing". This process has a very high potential, since it allows the production of objects with complex geometries and good dimensional and superficial quality, without the need to proceed to later machining steps and, consequently, avoiding the waste of resources.

Although this technique has many advantages and has spread to the domestic market, it is important to point out that the matter of greatest consumption is based on thermoplastic materials, whose characteristics are, according to the application of each of them, quite specific. Thus, it is possible to affirm that this will be a negative factor for the possible propagation of this technique to the rest of the production industry, being limited to the intrinsic characteristics of the materials available in the market.

Thus, with the technological evolution and the increasing demand for these manufacturing solutions, namely for the production of small pieces with specific properties, the development of new materials becomes essential. As such, one of the possible solutions to be applied to enhance this trend can be to select a easy-to-use thermoplastic, incorporating new properties and characteristics based on the use of nanoparticles from other material resources.

In this dissertation, polylactic acid (PLA), one of the thermoplastics of greater use in modeling by fused filaments deposition, was selected, incorporating copper nanoparticles. An experimental work plan that would allow the mechanical processing and the thermal, electrical and rheological characterization of this nanocomposite was developed, assessing the variation of properties in comparison to the virgin thermoplastic.

Índice

Lista de Tabelas.....	iii
Lista de Figuras	iv
1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da Dissertação	2
2. Revisão do Estado da Arte	4
2.1. Manufatura por Fabrico Aditivo.....	4
2.1.1. Fabrico Aditivo na Indústria do Futuro	4
2.1.2. Fabrico Aditivo na Economia Industrial.....	6
2.2. Fabricação por Filamento Fundido.....	9
2.2.1. Materiais Utilizados	11
2.2.1.1. Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)	11
2.2.1.2. Ácido Polilático (PLA)	12
2.3. Tendência para Nanoaditivação de Polímeros	14
2.4. Aditivação Polimérica com Cobre.....	21
3. Procedimento Experimental	26
3.1. Equipamento Base Utilizado.....	26
3.2. Material Selecionado	26
3.2.1. Secagem e Definição de Misturas	28
3.3. Mistura por Fusão	29
3.4. Obtenção de Granulado.....	30
3.5. Caraterização de Índice de Fluidez	31
3.6. Caraterização Térmica.....	33
3.7. Extrusão de Filamento.....	34
3.7.1. Microscopia Eletrónica	36

3.7.2. Caracterização Mecânica	37
4. Discussão e Análise de Resultados	41
4.1. Índice de Fluidez	41
4.2. Condutividade Térmica.....	43
4.3. Microscopia Eletrônica.....	45
4.4. Caracterização Mecânica.....	49
5. Conclusão e Trabalhos Futuros	58
5.1. Conclusão	58
5.2. Melhorias e Trabalhos Futuros.....	61
6. Referências Bibliográficas.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Valores exemplificativos das propriedades de um filamento de ABS. Adaptado de [47].	12
Tabela 2.2: Valores exemplificativos das propriedades de um filamento de PLA. Adaptado de [47].	13
Tabela 2.3: Análise qualitativa das propriedades do ABS e PLA. Adaptado de [47].	14
Tabela 2.4: Análise quantitativa das propriedades do PLA virgem e aditivado com CNTs. Adaptado de [54].	16
Tabela 2.5: Resistência máxima à tração dos nanocompósitos de CNTs com elevada e reduzida cristalinidade. Adaptado de [55].	16
Tabela 2.6: Resultados da metodologia de DSC para os compósitos de PLA nanoaditivado com pó de cortiça. Adaptado de [59].	19
Tabela 2.7: Valores exemplificativos das propriedades de nanopartículas de cobre. Adaptado de [65].	21
Tabela 3.1: Pesagem e preparação de amostras com nomenclatura associada.	29
Tabela 3.2: Parâmetros utilizados nos ensaios de tração.	38
Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de MFI para condições de carga de 2,16 kg a 190°C.	41
Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de condutividade térmica.	44
Tabela 4.3: Resultados dos ensaios de tração às amostras do filamento.	44

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática da evolução do modelo industrial do presente. Adaptado de [10].	5
Figura 2.2: Representação do processo de manufatura para polímeros reciclados: (a) granulação (b) extrusão de filamento e bobinagem (c) fabrico por deposição de filamento fundido (d) estruturas finais produzidas. Adaptado de [21].	8
Figura 2.3: Representação do processo de manufatura para polímeros reciclados. Adaptado de [27].	10
Figura 2.4: Representação de CNTs (a) micrografia SEM (b) esquema da estrutura atômica de parede simples (c) de parede múltipla. Adaptado de [48, 53].	15
Figura 2.5: (a) Representação esquemática do processo de impressão 3D de microestruturas nanocompósitas moldadas por solvente (b) gráfico da condutividade elétrica do nanocompósito em função do carregamento de CNT (c) corrente elétrica medida sobre a aplicação de voltagem aos terminais do sensor em espiral (d) imagem ótica de dois sensores em espiral que suportam e alimentam uma pequena lâmpada LED. Adaptado de [56].	17
Figura 2.6: Micrografia SEM de (a) pó de cortiça (b) PLA virgem (c) PLA nanoaditivado com 5% de pó de cortiça (d) PLA nanoaditivado com 20% de pó de cortiça (e) PLA nanoaditivado com 50% de pó de cortiça. Adaptado de [59].	18
Figura 2.7: Compósito de PLA/Cortiça em combinações de diferentes quantidades (a) módulo de Young e módulo de Young específico (b) tensão de cedência e tensão de cedência específica (c) deformação (d) resistência ao impacto. Adaptado de [59].	20
Figura 2.8: Representação esquemática do processo eletroquímico para obtenção de nanopartículas de cobre. Adaptado de [66].	22
Figura 2.9: Micrografia SEM de partículas de pó de cobre obtido por eletrolise e peneiradas com recurso a uma malha inferior a 45 μm (a) imagem de baixa ampliação, com escala 50 μm (b) imagem de ampliação superior, com escala 10 μm . Adaptado de [68].	23
Figura 2.10: Representação da condutividade elétrica como função da fração volúmica de nanomaterial adicionado para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].	23
Figura 2.11: Micrografia SEM da secção transversal, no limite de percolação, para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].	24
Figura 2.12: Espectroscopia EDS da secção transversal, no limite de percolação, para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].	24
Figura 3.1: Equipamento básico de proteção e transporte de amostras.	26
Figura 3.2: Material utilizado para processamento das amostras (a) PLA (b) nanopó de cobre.	27
Figura 3.3: Fase de pré processamento (a) Extrusion Bot, mini extrusora (b) filamento com defeito.	27

Figura 3.4: Processamento de pré pesagem (a) secagem do material antes de realização de pesagem (b) acondicionamento do material seco para transporte.	28
Figura 3.5: Balança de precisão GH252 da marca A&D (a) painel de controlo (b) mecanismo de calibração.	28
Figura 3.6: Misturadora (a) Brabender Plastograph EC (b) câmara de mistura.	29
Figura 3.7: Pós processamento de mistura (a) recursos utilizados para retirar as amostras e realizar limpeza do equipamento (b) amostra de material resultante.	30
Figura 3.8: Etapa de granulação (a) Dynisco Instruments Granulator (b) amostra de granulado obtido.	31
Figura 3.9: Göttfert MI-3, medidora de índice de fluidez.	32
Figura 3.10: Medição de condutividade térmica (a) Hot Disk TPS 2500 (b) esquema de montagem realizado.	33
Figura 3.11: Pré processamento de amostras (a) mecanismo utilizado na formação de discos (b) morfologia das amostras obtidas.	34
Figura 3.12: Extrusora NEXT Extruder da 3devo (a) painel de controlo e bobinador (b) arrefecimento e guia de filamento produzido.	35
Figura 3.13: Processo de extrusão de filamento (a) apoio manual à saída do bico extrusor (b) amostras de filamento produzido (c) acondicionamento do filamento.	36
Figura 3.14: Metodologia SEM (a) Tabletop Microscope TM4000 Plus da Hitachi (b) regulação da distância da superfície da amostra de filamento, utilizando suporte de afinação.	36
Figura 3.15: Pré processamento de amostras (a) fragmentos de filamento resultantes do mecanismo de congelação (b) porta amostras com material para análise no interior do equipamento.	37
Figura 3.16: Ensaio de tração levados a cabo para caracterização mecânica do filamento (a) Autograph AGS-X 10kN da Shimadzu (b) amostra de filamento preparada para posterior amarração nas maxilas do equipamento.	38
Figura 4.1: Densidade das amostras testadas no equipamento Göttfert MI-3.	41
Figura 4.2: Índice de fluidez das amostras testadas no equipamento Göttfert MI-3.	42
Figura 4.3: Condutividade térmica das amostras testadas no equipamento Hot Disk TPS 2500. ..	44
Figura 4.4: Micrografia SEM de uma amostra de PLA processado através de extrusão.	46
Figura 4.5: Micrografia SEM da amostra PCU1 (a) imagem geral da observação da amostra (b) ampliação da zona delimitada anteriormente.	46
Figura 4.6: Micrografia SEM da amostra PCU1 (a) EDS de uma região onde não existem nanopartículas de cobre. A estrutura do PLA foi introduzida para efeitos de comparação (b) EDS de uma região onde se verifica presença de nanopartículas de cobre. O EDS sobre as partículas brancas evidencia a presença de cobre.	47

Figura 4.7: Micrografia SEM da amostra (a) PCU3 (b) PCU5. Os pontos brancos assinalados com seta são atribuídos a aglomerados de nanopartículas de cobre de dimensão nanométrica. (c) EDS representativo da amostra PCU3. Para a amostra de PCU5 o resultado é bastante semelhante...48

Figura 4.8: Representação da curva força-elongação obtida experimentalmente para uma amostra ilustrativa de PLA virgem.49

Figura 4.9: Representação da curva tensão-deformação para uma amostra ilustrativa de PLA virgem.....49

Figura 4.10: Módulo de Young das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.....50

Figura 4.11: Tensão de cedência das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.....51

Figura 4.12: Deformação de cedência das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.52

Figura 4.13: Resistência à tração das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.....53

Figura 4.14: Tensão de Rutura das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.....54

Figura 4.15: Deformação de Rutura das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.54

1. Introdução

1.1. Motivação

Ao longo dos últimos anos tem-se observado uma notável evolução da indústria da manufatura, impulsionada, não só pelos avanços técnicos e tecnológicos dos equipamentos utilizados mas, também, pela necessidade de restrição de desperdícios e da rápida e personalizada resposta ao consumidor, minimizando custos de produção e maximizando receitas.

Embora definida por muitos enquanto novidade, o fabrico aditivo tem vindo a evidenciar o seu imenso potencial na redução de desperdícios de recursos enquanto fontes naturais de matérias-primas finitas e esgotáveis e, em simultâneo, na personalização individual de bens de acordo com as necessidades pessoais apresentadas pelo consumidor. Assim, para além de uma simples técnica de prototipagem rápida, o fabrico aditivo tem vindo a estabelecer-se no cenário industrial permitindo a manufatura de formas complexas e personalizadas de uma forma economicamente viável e *in situ*, aumentando a disponibilidade de entrega e suprimindo a necessidade de posterior transporte.

Apesar de conotada, principalmente, a um ambiente industrial, esta técnica tem vindo a ser colocada à disposição do consumidor e utilizador final e, portanto, do público pertencente ao sector doméstico, destacando-se, assim, de entre a vasta gama do fabrico aditivo a metodologia mais representativa da mesma, correspondendo à modelação por deposição de filamento fundido (FFF). Assim, através de um equipamento de impressão 3D auxiliado por um qualquer computador comum, possibilita-se o aumento da proximidade entre o mundo digital e o mundo físico, na medida em que o modelo de desenho assistido por computador (CAD - *Computer Aided Design*) e o produto final manufaturado se encontram à distância de um simples “click”.

Como tal, são evidentes as inúmeras vantagens da modelação por deposição de filamento fundido (FFF), onde se torna importante salientar que a matéria de maior consumo assenta nos materiais termoplásticos e cujas características são, de acordo com a aplicação de cada um dos mesmos, bastante específicas. Deste modo, é possível afirmar-se que este será um fator negativo para a possível generalização desta técnica à totalidade da indústria da manufatura, encontrando-se limitada às características intrínsecas dos materiais disponíveis no mercado.

Em simultâneo, facilmente se identificam os dois grandes grupos de polímeros utilizados na técnica de fabrico com recurso à impressão 3D, sendo eles o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e o ácido polilático (PLA). Deste modo, o potencial de aplicação destes termoplásticos e, consequentemente, da própria técnica de manufatura, será consideravelmente alargado com base na evolução tecnológica e com a crescente procura destas soluções de fabrico, nomeadamente para produção de peças de propriedades específicas, tornando-se essencial o desenvolvimento de novos materiais.

Posto isto, uma das possíveis soluções a aplicar passará por manipular as características intrínsecas aos termoplásticos utilizados nesta técnica, conferindo-lhe novas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e reológicas com base na utilização de nanopartículas provenientes de outros recursos materiais, formando novos nanocompósitos de matriz polimérica empregáveis em diversas novas aplicações.

1.2. Objetivos

O principal objetivo da presente dissertação assenta no estudo de exequibilidade de utilização de nanocompósitos no processamento de produtos manufaturados através de fabrico aditivo, nomeadamente na modelação por deposição de filamento fundido, e na caracterização das suas propriedades elétricas, térmicas, reológicas e mecânicas.

Em simultâneo, um dos objetivos secundários estabelecidos no presente trabalho diz respeito à indagação por possíveis metodologias que possibilitassem o aperfeiçoamento das propriedades do PLA, por forma a obter valores comparáveis com o polímero original, com particular atenção às propriedades térmica e elétrica. Esta dissertação foi proposta no âmbito de um amplo grupo de projetos de investigação, atualmente conduzida pelo grupo de investigação TEMA e semelhantes, abonando futuros desenvolvimentos previstos neste estudo.

Por forma a atingir estes objetivos, foi necessário proceder a uma estruturação que possibilitasse o menor desperdício de material possível, sendo que viria a ter início com a preparação dos vários nanocompósitos, com diferentes concentrações de nanopartículas de cobre, através de mistura por fusão, realizando-se, posteriormente, um processo de trituração e caracterização quanto às suas propriedades térmicas e reológicas. Posto isto, fabricou-se o filamento de cada uma das misturas concebidas, através de um processo de extrusão, seguindo-se a identificação e análise da distribuição das nanopartículas, com recurso a uma observação ao microscópio eletrónico (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Terminada esta fase, procedeu-se à caracterização das propriedades mecânicas e elétricas dos filamentos nanoaditivados, realizando-se, por fim, uma análise comparativa com o polímero virgem processado nas mesmas condições.

1.3. Estrutura da Dissertação

O presente documento encontra-se subsequentemente dividido em quatro secções principais, sendo elas: Revisão do Estado de Arte (2), Procedimento Experimental (3), Discussão de Resultados (4) e Conclusão (5).

A secção número dois (2) é inteiramente dedicada aos conceitos teóricos e definições, bem como à análise e síntese de estudos anteriormente realizados e que contribuem, de algum modo, para o presente trabalho desenvolvido. Em 2.1 trata-se o conceito de fabrico aditivo como metodologia genérica de manufatura, enquanto na subsecção 2.1.1 se irá verificar o potencial desta técnica no desenvolvimento industrial do futuro, bem como a sua influência sobre o conceito de economia como hoje é conhecido, em 2.1.2. Em 2.2 cobre-se o conceito de modelação por deposição de filamento fundido (FFF) apresentando-se, em 2.2.1 os materiais mais utilizados nesta tecnologia. De seguida, em 2.3, identificam-se os nanomateriais incorporados na matriz polimérica selecionada, analisando-se o seu efeito na condutividade térmica e elétrica do polímero nanoaditivado, enquanto em 2.4 se apresentarão as propriedades das nanopartículas a incorporar, bem como as aplicações que até então foram identificadas.

Na secção número (3) encontram-se delineados e descritos todos os aspetos relacionados com o procedimento experimental efetuado ao longo da presente dissertação. Cada metodologia utilizada será traçada ao pormenor, identificando-se, em simultâneo, os materiais, equipamentos e possíveis formulações necessárias à determinação das propriedades dos novos nanocompósitos.

De seguida, na secção número quatro (4), apresentam-se os resultados obtidos, realizando-se uma análise comparativa com as propriedades apresentadas pelo polímero virgem e discutindo-se em que medida se verifica uma variação entre estas e as obtidas.

Por fim, na secção número cinco (5), são apresentadas as conclusões provenientes do desenvolvimento da componente experimental do presente trabalho de investigação, identificando-se em que sentido se torna um contributo na abertura e exploração de possíveis novos caminhos de discussão acerca da presente temática.

2. Revisão do Estado da Arte

2.1. Manufatura por Fabrico Aditivo

Ao longo dos últimos anos tem-se observado uma notável evolução da indústria da manufatura, impulsionada, não só pelos avanços técnicos e tecnológicos dos equipamentos utilizados mas, também, pela necessidade de restrição de desperdícios e, consequentemente, custos.

Assim, como forma de responder a esta necessidade de redução de desperdícios e, em simultâneo, da necessidade de permitir uma personalização individual de bens de acordo com as necessidades pessoais apresentadas pelo consumidor, inúmeras e novas técnicas de produção têm vindo a ser introduzidas no mercado da manufatura industrial, sendo um desses presentes casos, o fabrico aditivo.

Apesar de ser uma metodologia de manufatura constituída por um vasto leque de técnicas e, portanto, possuir uma infinidade de definições associadas, a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define-a como sendo um processo de adição de material com deposição do mesmo em camadas sucessivas, recorrendo, para tal, a fontes de dados gerados por modelos de desenho assistido por computador (CAD - *Computer Aided Design*) [1].

Apesar de se encontrar diretamente dependente de um recurso computacional, este tipo de processamento possibilita a produção de modelos de malhas tridimensionais complexas mas de elevado grau de detalhe, cuja manipulação poderá resultar na aferição da capacidade de produção e, consequentemente, na otimização do processo de fabrico. Deste modo, é possível afirmar-se que esta será uma das principais vantagens perante as metodologias aplicadas no processamento subtrativo, já que possuem flexibilidade suficiente de manufatura, não necessitando das típicas ferramentas ou moldes na produção de pequenas séries de peças.

Assim, embora seja bastante tentador considerar que este tipo de processamento poderia vir a substituir muitas das presentes tecnologias do mercado industrial, é essencial ter em mente que esta se destina a responder às necessidades mais específicas do cliente num curto período de tempo e no próprio local (*in situ*) e, portanto, deverá ser cingida, essencialmente, a esse conceito.

Atualmente, tendo em consideração o conceito de aplicabilidade da presente metodologia de manufatura, tem vindo a verificar-se o acelerado crescimento na indústria automóvel [2], aeroespacial [3] e no ramo da medicina, onde tem vindo a ser frequentemente utilizada na conceção de próteses e implantes personalizados [4, 5, 6], esperando-se que venha a possuir um papel de peso no que concerne a uma possível quarta revolução industrial.

2.1.1. Fabrico Aditivo na Indústria do Futuro

Tem vindo a torna-se cada vez mais evidente que vivemos inseridos numa era de profunda transformação digital e tecnológica, onde o mais pequeno e simples dispositivo eletrónico apresenta uma enorme capacidade de resposta, comparativamente aos disponibilizados no mercado do passado, deixando-nos a um pequeno passo da quarta revolução industrial, também conhecida por “Indústria 4.0”.

Frequentemente, inúmeros utilizadores de fontes naturais de matérias-primas, representadas por um conjunto de recursos finitos e esgotáveis, veem a sua atividade industrial questionada com base nas repercussões que a sua extração apresenta nos ecossistemas em que se encontram inseridas. Assim, por forma a desenvolver uma resposta sustentável para esta problemática, torna-se indispensável proceder à otimização dos processos existentes e ao desenvolvimento de novas soluções de produção que estimulem uma redução na utilização desses mesmos recursos [7].

Como tal, é da carência de redução de desperdícios mas, também, da necessidade de oferecer uma resposta personalizada ao consumidor, no menor período de tempo possível e sem o elevado custo tradicionalmente associado a um bem deste tipo, que surgem alguns dos principais fatores impulsionadores da quarta revolução industrial [8, 9]. Em simultâneo, torna fundamental destacar-se que este movimento transpõe o simples e vulgar conceito de receita económica, já que se pretende provocar uma amplificação na eficiência técnica e ecológica associada às metodologias de fabrico inseridas no sector industrial do presente e, conseqüentemente, do futuro [10].

Desta forma, tirando partido da evolução digital e tecnológica que diariamente nos acompanha, espera-se que o cenário industrial do presente, fortemente representado por infraestruturas de grandes dimensões e onde se procede, maioritariamente, à manufatura em série, venha a dar lugar a um conceito de indústria ecologicamente mais eficiente, sustentável e caracterizada pela personalização individual dos bens, tal como se encontra representado na Figura 2.1.



Figura 2.1: Representação esquemática da evolução do modelo industrial do presente. Adaptado de [10].

Contudo, apesar de se tornar um sector futuramente mais completo, uma vez que apresentará maior capacidade de satisfazer as necessidades expostas pelo consumidor, novos problemas poderão surgir caso não se proceda a uma reforma dos meios de manufatura e gestão industrial atualmente empregues. Por conseguinte, considerando uma continuidade na utilização dos sistemas de controlo e das infraestruturas industriais centralizadas, que figuram no cenário do presente, prevê-se que o seu breve crescimento venha a provocar o aumento da complexidade das cadeias de fornecimento e transporte de bens.

Como tal, torna-se expectável que a evolução deste sector não seja apoiada, na sua totalidade, nos alicerces da indústria do presente e, portanto, que as grandes infraestruturas de produção em série deem lugar a instalações mais pequenas e localizadas na proximidade do consumidor onde se procede, maioritariamente, a uma personalização individual dos bens. Assim, considerando que a grande vantagem da implementação deste tipo de metodologia de fabrico assenta em sistemas

de coordenação e conexão ciber-físicos (CPS - *Cyber Physical System*) e, consequentemente, na aplicação do conceito de *cloud manufacturing*, é de se esperar que no futuro estas pequenas instalações industriais venham a localizar-se em propriedades e habitações pessoais, formando um disperso sistema de manufatura em rede [10, 11].

Todavia, é de se salientar que um possível cenário industrial deste tipo apenas se apresentaria proveitoso se apoiado por uma tecnologia de manufatura que possua suporte e capacidade suficiente de transfigurar um conjunto de informações de um modelo virtual genérico para um modelo material individualizado. Desta forma, o fabrico com recurso a tecnologia de adição de material apresenta-se como uma das técnicas produtivas que melhor se adequa às exigências de um sector industrial focado na personalização individualizada de bens embora possua, ainda, algumas limitações associadas às propriedades dos materiais aplicados no processo de fabrico, decurso do período de fabricação e às dimensões máximas admissíveis para o modelo físico em desenvolvimento, entre outros [12, 13].

Apesar das limitações precedentemente enunciadas, a produção baseada em metodologias de recurso a fabrico aditivo apresenta uma flexibilidade intrínseca que se destaca da maioria dos métodos tradicionais de subtração de material, manifestando a possibilidade de se alcançar a personalização completa de um produto. Esta grande vantagem surge da aplicação do conceito de *cloud manufacturing*, uma vez que as informações virtuais contidas nos modelos CAD podem ser modificadas, por forma a atingir o modelo final pretendido, e enviadas para a plataforma de produção sem esforço e em tempo útil, encurtando, assim, as fases de desenvolvimento e projeto da cadeia produtiva associadas às metodologias tradicionais [14].

Em simultâneo, é da capacidade de manipulação das informações virtuais contidas nos modelos CAD que se possibilita que cada operação com recurso a tecnologia aditiva seja otimizada no seu máximo, resultando na materialização de produtos com complexidade de forma considerada proibitiva para os métodos subtrativos tradicionais [15]. Em contraste com os últimos, que habitualmente utilizam blocos de material e de onde uma grande parte é removido e, portanto, desperdiçado, o fabrico aditivo apresenta um elevado desempenho no que concerne a questões de sustentabilidade. Assim, parte-se da deposição de material por camadas e a sua aplicação é limitada ao próprio corpo da peça e a suportes adicionais, quando necessários, pelo que o material residual é bastante reduzido e, na sua maioria, reciclável e reutilizável.

Embora dotada de inúmeras vantagens relativamente às metodologias de fabrico tradicionais, não é totalmente previsível que a extensão das tecnologias de fabrico aditivo ao cenário industrial do futuro venha a possibilitar a resolução de algumas das problemáticas que figuram no presente. Como tal, não é possível depreender-se, apenas com base nas suas características intrínsecas, que seja possível criar fluxos de material mais circulares ou que a demanda do consumidor por produtos personalizados origine um maior consumo de recursos como resultado de ciclos produtivos mais longos e, portanto, de uma produção menos eficiente e em pequena escala [16].

Deste modo, numa próxima fase, o objetivo será verificar qual a influência da aplicação das tecnologias de fabrico aditivo sobre o modelo económico que figura no presente e em que medida é que estas poderiam vir a ser aperfeiçoadas por forma a contribuir para a flexibilidade do seu processo produtivo e, consequentemente, para a sua difusão no sector industrial do futuro.

2.1.2. Fabrico Aditivo na Economia Industrial

Ao longo das últimas décadas tem vindo a torna-se cada vez mais notória a preocupação com a problemática do desenvolvimento sustentável, não apenas de uma perspetiva económica mas, em

simultâneo, de uma perspetiva ambiental e social, pelo que o progresso técnico e aplicação de novas tecnologias produtivas no mercado industrial tem vindo a permitir que se atinja uma maior proximidade do conceito de “Economia Circular”.

De acordo com a Comissão Europeia, num panorama onde existe circularidade económica, o valor dos produtos e materiais é mantido durante o maior período de tempo possível, ou seja, o desperdício e a utilização de recursos naturais são minimizados, pelo que quando um produto atinge o seu fim de vida, deverá ser novamente integrado na cadeia de valor [17, 18]. Assim, aliada à legislação adotada pela União Europeia que encoraja a implementação deste conceito, é de se esperar que esta minimização venha a ser acompanhada de benefícios económicos crescentes, contribuindo, dessa forma, para a inovação, desenvolvimento e fundação de novos postos de trabalho [19, 20].

Nesse sentido, o aparecimento e implementação de novas tecnologias no cenário industrial do presente, nomeadamente as de fabrico aditivo, é visto como um importante veículo que possibilita o movimento em direção a uma economia circular. Tal como verificado na subsecção anterior, auxiliada pela técnica de *cloud manufacturing* e, portanto, com base nas informações virtuais dos modelos CAD posteriormente desenvolvidos, cada operação com recurso a tecnologia aditiva é otimizada ao máximo.

Como tal, com base nas características intrínsecas a esta metodologia produtiva, é de se esperar que o seu elevado desempenho e flexibilidade, no que concerne a questões de projeto e sustentabilidade, tenha um efeito positivo sobre o panorama económico em que se encontra inserido. Por outro lado, atendendo às limitações associadas às propriedades dos materiais aplicados no processo de fabrico aditivo, não é totalmente previsível que este permita a resolução da problemática relativa ao desperdício de recursos que figura na indústria do presente.

Deste modo, embora dotada de inúmeras vantagens relativamente às metodologias de fabrico tradicionais, com base nas presentes limitações, não é possível garantir-se a extensão deste processo produtivo às mesmas e, em simultâneo, a capacidade de criação de fluxos de material circulares. Assim, por forma a haver uma maior aproximação deste conceito, tanto de uma perspetiva económica como de um prisma de sustentabilidade, têm vindo a desenvolver-se vários estudos com base na implementação de materiais reciclados em processos com recurso a tecnologia aditiva.

Mohamed *et al.* [21] recorreram à utilização de fragmentos de desperdício de polietileno de alta densidade (HDPE - *High Density Polyethylene*) e acrilonitrilo butadieno estireno (ABS - *Acrylonitrile Butadiene Styrene*), provenientes de caixas de transporte de embalagens de leite, para a produção de filamento a alimentar um mecanismo de fabrico com recurso a deposição por filamento fundido. O estudo realizado, para além de ter atingido os objetivos inicialmente apresentados, no que concerne à capacidade de redução de consumo energético e controlo dos parâmetros de produção de filamento, comparativamente às metodologias de manufatura tradicionais, mostra um possível método cuja aplicação leva a uma maior aproximação a um ciclo produtivo circular e, portanto, fechado. Embora tenha sido desenvolvido com intuito de aplicação a uma escala doméstica, os resultados obtidos são encorajadores, tal como representado pelas várias fases do processamento da Figura 2.2.

Apesar do desenvolvimento e consequente aplicação dos materiais reciclados no processo produtivo permitir maior proximidade de um fluxo material circular, não possibilita, por si só, a extensão desta tecnologia às metodologias de fabrico tradicionais. Como tal, dadas as características produtivas intrínsecas a algumas destas, bem como às dos materiais nelas aplicados, o fabrico aditivo apenas as poderá substituir quando o próprio processo produtivo permitir a aplicação de materiais cujas características sejam semelhantes às dos anteriores.

Deste modo, e por forma a satisfazer algumas dessas necessidades, tem vindo a recorrer-se a processos de incorporação de nanopartículas específicas em bases termoplásticas virgens, resultando em novos nanocompósitos de características particulares. Assim, para além da possibilidade de substituição de uma tecnologia de fabrico tradicional, o aumento do leque de materiais processados, conduz à inovação técnica e à própria otimização dos processos produtivos existentes.

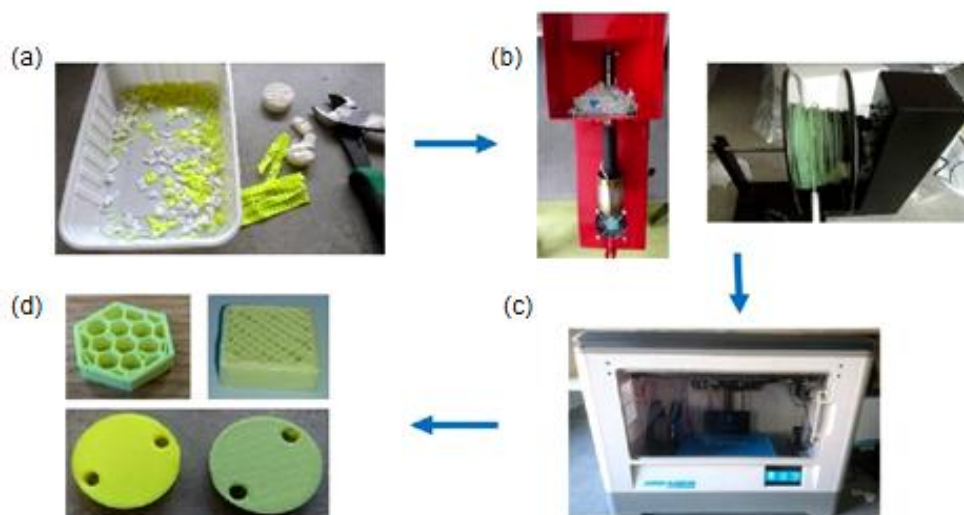


Figura 2.2: Representação do processo de manufatura para polímeros reciclados: (a) granulação (b) extrusão de filamento e bobinagem (c) fabrico por deposição de filamento fundido (d) estruturas finais produzidas. Adaptado de [21].

Wang *et al.* [22] realizaram um estudo relativo à aditivização de materiais para aplicação em diversas técnicas de fabrico aditivo, verificando quais as vantagens da realização deste processo e quais as limitações gerais daí decorrentes. Deste estudo, verificou-se que a combinação de vários materiais representa uma forma promissora de resolver as problemáticas associadas às características mecânicas e funcionalidade individuais, podendo, como tal, alargar-se esta metodologia de fabrico à gama de aplicações industriais pretendida. Contudo, embora o fabrico aditivo com base em compósitos poliméricos tenha sofrido desenvolvimentos notáveis ao longo dos últimos anos, a difusão do processo produtivo encontra-se restringido pela sua capacidade de impressão e *performance* associada aos recursos materiais até então aprimorados, já que muitas vezes não são capazes de atingir as propriedades funcionais requeridas dos aplicados nos processos tradicionais, revelando, assim, a necessidade de realização de estudos mais aprofundados relativos a esta temática.

Desta forma, embora não seja possível apresentar uma análise conclusiva acerca da influência da aplicação e difusão da metodologia de fabrico aditivo sobre o cenário industrial, isto é, sobre o panorama económico e a problemática da sustentabilidade, é de se esperar que as suas características intrínsecas, quando associadas aos avanços técnicos na área dos materiais, contribuam, em grande escala, para a aproximação de uma circularidade económica. Como tal, o desafio assentará, não só na aplicação e difusão tecnológica desta metodologia de fabrico em substituição das tradicionais mas, principalmente, na gestão de recursos e maximização da reciclagem dos desperdícios materiais daqui resultantes.

2.2. Fabricação por Filamento Fundido

O cenário industrial a que nos habituámos sofreu, nas últimas décadas, grandes alterações no que diz respeito às tecnologias de manufatura que nele se inserem, sendo que algumas têm tomado um papel de destaque no que concerne a questões de sustentabilidade e flexibilidade do próprio processo de manufatura. De entre as várias metodologias emergentes, o fabrico aditivo tem vindo a revelar o seu potencial e importância sobre a indústria do futuro, já que as suas características de projeto permitem a sua total otimização a cada nova etapa produtiva.

Nesse sentido, é importante destacar-se que o fabrico aditivo não se encontra limitado apenas a um método de produção, apresentando uma ampla variedade de alternativas para diferentes materiais e aplicações. Alguns exemplos destas alternativas incluem a sinterização seletiva a *laser* (SLS - *Selective Laser Sintering*), a sinterização de metal por *laser* (DMLS - *Direct Metal Laser Sintering*), a estereolitografia (SLA - *Stereolithography*), a impressão 3D (3DP - *Three Dimensional Printing*) e, por fim, a mais conhecida e utilizada no mercado doméstico, o fabrico por filamento fundido (FFF - *Fused Filament Fabrication*) [23].

Esta última metodologia surgiu, numa fase inicial, em 1989 pelas mãos de Scott Crump, vindo a ser denominada por “Modelação por Deposição Fundida” (FDM - *Fused Deposition Modeling*) e patenteada e comercializada em 1990 pela empresa Stratasys Inc. Contudo, por forma a possuir capacidade legal sobre a sua utilização sem restrições, os membros do projeto RepRap desenvolveram o seu próprio sistema de modelação por fusão e deposição, registando-o com a designação de “Fabrico por Filamento Fundido” (FFF), tal como hoje é conhecido, mas apresentando-se equivalente ao anterior. Em simultâneo, o projeto RepRap deu os seus primeiros passos em 2007, acabando por coincidir com a data de expiração de uma patente sobre a técnica de FDM [24, 25].

O processo de FFF tem início com a definição de um modelo geométrico de desenho assistido por computador (CAD - *Computer Aided Design*), sendo posteriormente convertido para um formato de linguagem *standard* (STL - *Standard Tessellation Language*), que consiste na importação das informações dimensionais deste para uma malha de triângulos, o que de um ponto de vista matemático constitui a forma polinomial mais simples para a descrição da forma de uma superfície. O ficheiro definido possui as coordenadas cartesianas dos nós de cada triângulo (xyz), bem como um vetor normal unitário que indica a superfície exterior do objeto, tornando-se o padrão utilizado para a transferência de informação para os equipamentos de fabrico aditivo [26].

Terminada esta fase primária de definição das informações do projeto em desenvolvimento, o processo produtivo do modelo físico é iniciado. O material utilizado, habitualmente um termoplástico, encontra-se armazenado sob a forma de filamento bobinado que será gradualmente desenrolado, alimentando uma cabeça extrusora que se movimenta por varrimento no plano xOy, caso a base de suporte que constitui o equipamento seja verticalmente móvel. A cabeça extrusora aquece o material até que este atinja uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão do polímero, permitindo a sua extrusão através de um bico e, conseqüentemente, a adesão das sucessivas camadas criadas e posterior solidificação. O material é extrudido através de um bico extrusor e depositado numa plataforma que se movimenta no eixo Oz, à medida que cada camada do modelo é constituída, de forma descendente e cuja incrementação corresponde à espessura desejada para a mesma, tal como se encontra representado na Figura 2.3. Esta plataforma pode, ainda, ser aquecida por forma a diminuir o gradiente de temperatura, permitindo a obtenção de uma menor concentração de tensões na peça final produzida e uma maior coesão das camadas que constituem a base da mesma [27, 28].

No que concerne às propriedades iniciais do filamento extrudido e, portanto, dos objetos físicos criados, os parâmetros produtivos aplicados durante o processo de extrusão apresentam uma influência bastante considerável sobre estas [29]. Assim, para além de ser possível evitar a degradação do polímero de construção utilizado, com base na alteração destes parâmetros, permite controlar, localmente, propriedades como a porosidade e densidade, a quantidade de material aplicado, a resolução superficial e o período de fabricação [30, 31]. Contudo, é importante salientar-se que esta manipulação deve ser otimizada com base na aplicação a que a peça produzida se destina.

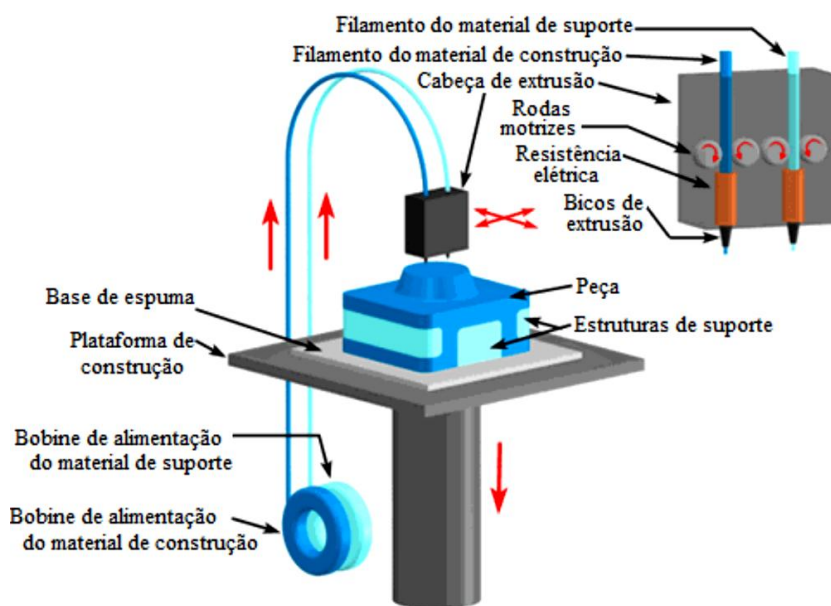


Figura 2.3: Representação do processo de manufatura para polímeros reciclados. Adaptado de [27].

Desta forma, o FFF destaca-se das restantes metodologias de fabrico tradicionais por permitir, principalmente, minimizar a quantidade de material utilizado e, consequentemente, o desperdício daí resultante, já que na maioria das vezes corresponde a pequenos suportes adicionais para os objetos desenvolvidos, e cuja posterior reciclagem permite que volte a ser inserido num novo processo de fabrico. Para além desta pequena forma de reduzir o consumo de recursos materiais, atendendo à finalidade de aplicação do objeto fabricado, isto é, se constituirá apenas um protótipo visual ou uma peça funcional, é possível proceder a diferentes padrões de preenchimento da sua estrutura interna encontrando-se, assim, a sua *performance* afetada pela realização deste procedimento [32]. Em simultâneo, a integridade dos produtos finais é influenciada pela adesão das sucessivas camadas depositadas, já que o material extrudido é pressionado contra o solidificado, deformando-se e fundindo-o parcialmente, o que embora permita a sua união, origina um efeito de escada e, portanto, a obtenção de peças anisotrópicas [33].

Por conseguinte, para além de apresentar domínio sobre as características mecânicas finais obtidas, o nível de detalhe superficial ficará dependente da espessura das camadas aplicadas, pelo que quanto menor esta for, menos se fará sentir o efeito anteriormente descrito. Como tal, à semelhança do que ocorre com o preenchimento da estrutura interna, a qualidade da superfície modelada pode ser alterada de acordo com as necessidades apresentadas, pelo que a sua obtenção ditará, habitualmente, a utilização de menores diâmetros para o bico extrusor [34, 35].

Por outro lado, para modelos de grandes dimensões ou de detalhes finos, torna-se comum o aparecimento de torções devido a contrações do material, resultantes dos habituais diferenciais de

arrefecimento. Assim, uma das soluções passará por criar pequenos fragmentos anexos que permitirão uma melhor dissipação térmica e que, em alguns casos, poderão constituir pequenos suportes complementares, resultando na carência de realização de posteriores fases de processamento para sua remoção e acabamento [36].

Embora a manufatura por fabrico aditivo apresente inúmeras vantagens sobre as tecnologias de fabrico tradicionais, existe um longo caminho a percorrer antes que este se possa tornar o padrão de fabricação industrial. Como tal, no que concerne ao desenvolvimento desta metodologia produtiva, a sua evolução tem vindo a ser baseada, maioritariamente, na tecnologia e metodologias de processamento, pelo que os progressos no campo dos materiais têm vindo a revelar-se mais lentos. Deste modo, numa fase seguinte, o objetivo passará por identificar quais os mais utilizados no processo de FFF, verificando a sua origem e as suas características intrínsecas, por forma a entender em que sentido é que estas poderiam ser potencializadas [37].

2.2.1. Materiais Utilizados

O processo industrial de FFF tem vindo a revelar progressos significativos ao longo dos últimos anos, permitindo a possibilidade de se difundir a sectores de menor consumo, tal como é o caso do sector doméstico. Apesar de estes avanços tecnológicos permitirem concluir que nos encontramos a caminhar a passos largos para uma indústria mais eficiente e descentralizada, é necessário ter em consideração que as suas grandes limitações se prendem com a falta de capacidade de laboração com alguns tipos de recursos materiais utilizados em outras metodologias.

Posto isto, ainda que haja a aplicação de recursos metálicos e cerâmicos para alguns sistemas industriais, quando se trata desta metodologia produtiva associada a equipamentos comuns e de baixo custo, como é o caso dos domésticos, os termoplásticos poliméricos continuam a apresentar-se como sendo os materiais com maior preferência de utilização. De entre os vários que constituem o grupo dos termoplásticos, maioritariamente conhecidos pelas suas siglas, o ABS e o PLA, são os mais utilizados e sobre os quais se possui um domínio distinto. Como tal, antes de se desenvolver qualquer estudo sobre a manipulação destes recursos materiais, é essencial ter conhecimento acerca das propriedades e características básicas dos mesmos.

2.2.1.1. Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)

O acrilonitrilo butadieno estireno, habitualmente conhecido por ABS, é um polímero termoplástico de origem amorfa, cuja composição lhe confere boa resistência mecânica e térmica, mas um elevado grau de deformabilidade e alguma suscetibilidade de degradação quando exposto às condições climáticas do meio exterior [38].

Apesar das suas características intrínsecas serem genericamente definidas, é possível realizar a manipulação das suas propriedades mecânicas e de fluidez, adaptando-as às aplicações em que se irão inserir. Esta capacidade deriva do facto de constituir uma mistura de multifases, ou seja, pelo copolímero composto por acrilonitrilo e estireno (SAN - *Styrene Acrylonitrile*), que representa a fase contínua, matriz na qual se encontra dispersa a fase elastomérica do butadieno [39, 40]. Desta forma, a variação da composição desta mistura, no que concerne às quantidades dos seus constituintes, vai determinar as propriedades gerais do polímero.

Sonaike *et al.* [41] descrevem que o acrilonitrilo proporciona resistência térmica e química, enquanto o estireno confere a facilidade de processamento e rigidez, e a fase elastomérica e, portanto, o butadieno, é responsável pela ductilidade à baixa temperatura e resistência ao impacto. É importante salientar que a presença desta última fase, sensível à degradação termo-oxidativa, constitui um importante fator do desempenho do ABS, já que a sua degradação causa a diminuição da aderência com a matriz SAN, o que pode resultar na concentração de tensões, levando à redução da sua resistência ao impacto e, consequentemente, tenacidade.

Atendendo às suas características, facilmente se verifica que se trata de um polímero que apresenta uma boa combinação de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas, bem como alguma facilidade de processamento, encontrando-se aplicada ao sector automóvel e em peças sujeitas a grandes esforços mecânicos [42]. Contudo, embora seja utilizado desde que esta tecnologia produtiva surgiu, a sua origem é proveniente de recursos petrolíferos, pelo que, associados à degradação termo-oxidativa do butadieno, limitam a manutenção das suas propriedades aquando da realização de processos de reciclagem ou reaproveitamento. Algumas destas propriedades mecânicas e físicas encontram-se reunidas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Valores exemplificativos das propriedades de um filamento de ABS. Adaptado de [47].

Propriedades	Simbologia	Intervalo de Valores	Unidade
Temperatura de Fusão	$T_{\text{fusão}}$	210 – 240	°C
Densidade	ρ_{material}	1,01 - 1,40	g/cm ³
Tensão de Cedência	$\sigma_{\text{cedência}}$	13 – 65	MPa
Módulo de Young	E	2100 – 7600	MPa
Tensão de Ruptura	σ_{ruptura}	33 – 41	MPa
Deformação	ϵ	3,50 - 50,0	%
Tensão Máxima à Tração	$\sigma_{\text{máxima}}$	42,5 - 44,8	MPa

2.2.1.2. Ácido Polilático (PLA)

Embora o ABS tenha acompanhado a evolução do FFF desde o seu aparecimento sendo, ainda hoje, um dos recursos mais utilizados, à medida que o seu desenvolvimento foi sendo realizado, começaram a equacionar-se possíveis alternativas a este material, surgindo, deste modo, o ácido polilático.

Maioritariamente conhecido como PLA, este termoplástico semicristalino pode ser derivado do ácido láctico por policondensação ou obtido a partir de lactídeo por abertura de anel de polimerização [43], ou seja, da fermentação e polimerização de açúcares provenientes de fontes agrícolas renováveis. Como tal, a produção requer menor quantidade de recursos fósseis, quando comparado com polímeros de origem petrolífera, tornando-o biodegradável, sobre determinadas condições de temperatura, humidade e presença de determinados microrganismos [44, 45].

À semelhança do que ocorre com o ABS, as suas propriedades mecânicas são função da sua cristalinidade e, portanto, do processo de polimerização e peso molecular, ou seja, das proporções nos monómeros L e D na sua estrutura [43,46]. Como tal, é possível afirmar-se que apresenta propriedades mecânicas comparáveis às dos polímeros de origem fóssil, especialmente, elevada elasticidade, rigidez, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e capacidade de

moldagem, tornando a sua aplicação em FFF bastante mais facilitada quando comparada com o anteriormente apresentado.

Assim, para além das aplicações associadas ao FFF, o PLA tem vindo a difundir-se nos sectores têxtil, nomeadamente, na obtenção de fibras para tecidos especiais, alimentar, na produção de resinas usadas para plásticos ou embalamento, e medicina, dada a sua biocompatibilidade e bioabsortividade proveitosas a estas aplicações. Por outro lado, apesar de apresentar uma menor resistência ao impacto, deformação e resistência à temperatura, comparativamente ao ABS, a sua proveniência de recursos naturais poderá tornar-se um fator preponderante na decisão sobre um dos dois, já que apresenta impacto direto sobre a temática da gestão de recursos. Algumas destas propriedades mecânicas e físicas encontram-se reunidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores exemplificativos das propriedades de um filamento de PLA. Adaptado de [47].

Propriedades	Simbologia	Intervalo de Valores	Unidade
Temperatura de Fusão	$T_{\text{fusão}}$	180 - 220	°C
Densidade	ρ_{material}	1,20 - 1,30	g/cm ³
Tensão de Cedência	$\sigma_{\text{cedência}}$	19 - 64	MPa
Módulo de Young	E	310 - 5620	MPa
Tensão de Rutura	σ_{rutura}	14 - 70	MPa
Deformação	ϵ	1,00 – 8,50	%
Tensão Máxima à Tração	$\sigma_{\text{máxima}}$	16 - 72	MPa

Posto isto, seria de se esperar, com esta breve caracterização quantitativa, que fosse possível identificar o polímero mais completo no mercado para emprego no processo de FFF, contudo, rapidamente, se depreende que a decisão, sobre um destes, dependerá da demanda da aplicação final em causa. Em simultâneo é necessário ter em consideração que cada um deles apresenta exigências de processamento específicas e, como tal, a sua utilização deverá, também, ser adaptada às capacidades disponibilizadas pelo equipamento de fabrico. Desta forma, e considerando a aplicação de um destes polímeros a um processo com utilização de um equipamento doméstico de baixo custo, seria importante proceder a uma pequena análise comparativa por forma a definir um possível objeto de estudo para a presente dissertação.

Assim, atendendo aos intervalos de valores disponibilizados nas Tabelas 2.1 e 2.2, é de se destacar que o ABS apresenta uma maior temperatura de fusão o que, de um ponto de vista de processamento, exige a presença de um equipamento com base aquecida, já que se torna mais suscetível à ocorrência de contrações e, portanto, empenos aquando do arrefecimento do modelo produzido, tal como já foi anteriormente referido.

Por outro lado, numa primeira análise, pode afirmar-se que o PLA é um polímero com melhores características de processamento, dado que apresenta temperatura de fusão e, portanto, de trabalho, inferior à do ABS, o que permite evitar os defeitos provocados pelos gradientes térmicos. Contudo, esta característica limita a sua aplicação final, já que em peças de elevado esforço mecânico poderia resultar na sua quebra, empeno ou fusão parcial. Assim, embora aparente uma maior fragilidade, permite obter um melhor acabamento superficial e a sua biodegradabilidade serão fatores a ter em consideração para aplicações que não apresentem exigências mecânicas elevadas. Alguns destes fatores comparativos encontram-se organizados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Análise qualitativa das propriedades do ABS e PLA. Adaptado de [47].

Termo Comparativo	ABS	PLA
Origem	Petrolífera	Recursos Naturais
Contração Dimensional	Mais Intensa	Pouco Notável
Odor durante Impressão	Sim	Não
Flexibilidade	Maior Flexibilidade	Menor Flexibilidade
Resistência ao calor	Maior Resistência	Menor Resistência
Preço [€/ kg]	20 - 25	18 - 21

Apesar de esta pequena análise reforçar a noção de que a escolha de um polímero recai sobre a sua aplicação final e equipamento de processamento disponível, torna importante referir-se que ambos se encontram limitados às gamas de valores apresentadas e, como tal, nem sempre representam as hipóteses passíveis de serem as mais adequadas. Nesse sentido, atendendo à crescente procura e aplicação destas metodologias produtivas, o número de fabricantes disponíveis para dar resposta às necessidades do mercado tem vindo a aumentar ligeiramente, revelando, em simultâneo, a tendência para alargar o conjunto de materiais disponíveis para serem processados por esta tecnologia.

Como tal, têm vindo a desenvolver-se diferentes compósitos, ou seja, materiais constituídos por combinações de vários componentes e cujos atributos são inatingíveis para os tradicionalmente utilizados. De entre estes desenvolvimentos, os nanomateriais têm revelado especial importância, já que a sua incorporação em baixas concentrações nos polímeros termoplásticos vulgares possibilitam realizar combinações únicas de propriedades, bem como controlo sobre a distribuição de tamanho e dispersão dos componentes nanométricos [48].

Com base na análise comparativa anteriormente realizada e nos fatores por último apresentados, o projeto em desenvolvimento recairá sobre o estudo de exequibilidade de utilização de nanocompósitos no processamento de produtos através de FFF, bem como na caracterização do nanocompósito polimérico obtido. Desta forma, atendendo à sua capacidade de biodegradação e, portanto, de uma perspetiva de gestão e manutenção de recursos naturais, e às características intrínsecas ao seu processamento, já que se pretende proceder a uma caracterização das suas propriedades e não a uma aplicação mecânica de alto rendimento, o polímero selecionado é o PLA. Contudo, antes de se realizar qualquer manipulação sobre este recurso, é essencial analisar o processo de nanoaditivação e verificar quais os avanços até então realizados nesta área.

2.3. Tendência para Nanoaditivação de Polímeros

O cenário industrial a que tradicionalmente nos habituámos sofreu, na última década, reformas significativas em diversos setores sendo, em parte, impulsionadas pela implementação e difusão de soluções de nanotecnologia e nanomateriais tornando-se, assim, uma prioridade substancial para políticas de desenvolvimento científico e tecnológico.

Desta forma, inserida num amplo leque de produtos e nos mais distintos sectores produtivos e de prestação de serviços, nomeadamente, eletrónica, química, produção energética e saúde, a

nanotecnologia veio fornecer as ferramentas adequadas para que se possibilite um desenvolvimento generalizado com melhor desempenho, redução do custo operativo e com um olhar constante sobre a gestão de recursos. Assim, antes de se proceder a uma análise individual e relativa a alguns dos avanços por si proporcionados, é importante compreender-se, numa primeira fase, a terminologia e definições associadas a esta área de atuação, por forma a promover o seu melhor entendimento.

A nanotecnologia é a área que aplica o conhecimento científico e tecnológico com vista à caracterização, manufatura, manipulação e controlo de modelos estruturais, dispositivos ou materiais que apresentam uma ou mais dimensões inferiores a 100 nanómetros, fazendo uso das propriedades e fenómenos dependentes do tamanho e estrutura à escala nanométrica [48, 49]. De acordo com a norma aplicada a esta área, uma nanopartícula é definida como uma partícula que apresenta todas as suas três dimensões na ordem dos 100 nanómetros ou inferior [50, 51].

Como tal, um nanomaterial será representado por um material com qualquer uma das suas dimensões externas, estrutura interna ou superficial à escala nanométrica, podendo apresentar particularidades novas em comparação com o mesmo recurso sem características de nanoescala [49]. Atendendo a esta última definição, os nanomateriais cobrem uma vasta e heterogénea gama de materiais que apresentam elevado potencial de utilização em aplicações de cariz industrial e se dividem em nanocompósitos, metais e ligas, nanopolímeros, nanovidros, nanomateriais de origem biológica, nanomateriais à base de carbono e nanocerâmicos [52].

Deste modo, com base nesta classificação e no objeto de estudo descrito na subsecção anterior, é fundamental definir-se que um nanocompósito é um recurso obtido através da mistura de nanopartículas com uma matriz polimérica, apresentando propriedades únicas e uma elevada capacidade de desenvolvimento e aplicação. Assim, considerando que o polímero selecionado corresponde ao PLA, torna-se importante proceder a uma pequena análise dos estudos até então realizados, verificando em que medida foram atingidas e potenciadas novas características relativamente ao recurso virgem.

Apesar de se ter desenvolvido um enorme número de estudos relativos a esta temática, envolvendo os mais diversos tipos de recursos, um dos elementos que mais tem vindo a ser incorporado em matrizes poliméricas e revelado elevado potencial em aplicações industriais, corresponde ao carbono. Para além de representar um dos elementos mais versáteis e abundantes que existe à face da terra, é passível de ser utilizado sobre a forma de diferentes estruturas, de onde se destacam o diamante, a grafite, os nanotubos, as nanofibras e os flocos de grafeno [48].

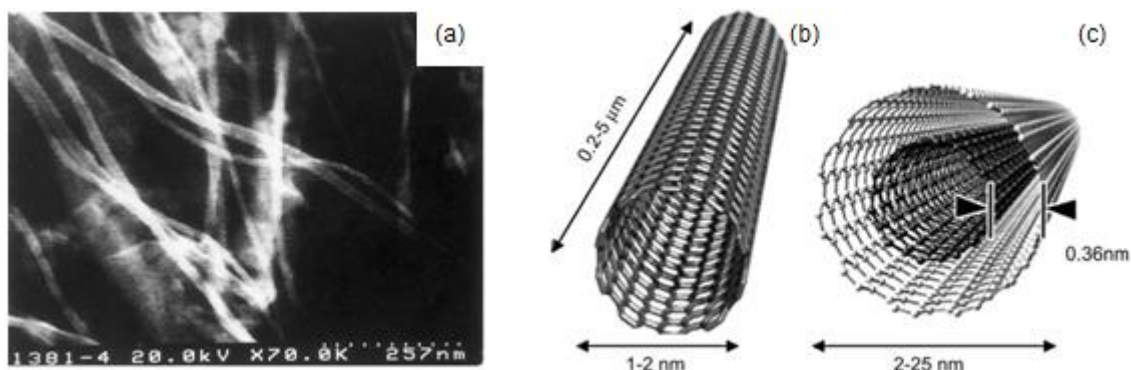


Figura 2.4: Representação de CNTs (a) micrografia SEM (b) esquema da estrutura atómica de parede simples (c) de parede múltipla. Adaptado de [48, 53].

De entre este conjunto de estruturas, os nanotubos de carbono (CNTs - *Carbon Nanotubes*) ganham especial destaque, uma vez que representam nanoestruturas com notáveis propriedades físicas, mecânicas e químicas, como é o caso da elevada condutividade térmica e elétrica e a boa resistência mecânica. Para além de cada átomo possuir três vizinhos, aos quais se encontra ligado, estas nanopartículas apresentam geometria cilíndrica oca, sendo a sua parede representada por uma malha hexagonal de átomos de carbono simples ou múltipla, tal como se encontra representado na Figura 2.4.

No que concerne à manipulação das propriedades mecânicas do polímero virgem, a adição de nanotubos de carbono, em quantidades reduzidas, veio revelar a possibilidade de se obterem qualidades finais mais ajustadas às carências apresentadas pela aplicação a que se destina, tal como os estudos de Lee *et al.*[54] e Chen *et al.*[55] confirmaram. Atendendo a esta metodologia de transformação, Lee *et al.*[54] formaram nanocompósitos de PLA com CNT funcionalizado, ou seja, recorrendo a uma mistura por solução, incorporaram CNTs superficialmente modificados numa matriz polimérica de PLA. Apesar de terem recorrido a valores de fração mássica bastante reduzidos (wt.% - *Weight Percentage*), na ordem de 1,0 wt.% para o material de aditivação, apurou-se a ocorrência do aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração, tal como se encontra apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Análise quantitativa das propriedades do PLA virgem e aditivado com CNTs. Adaptado de [54].

Propriedades	PLA Virgem	PLA Aditivado	Unidade
Módulo de Young	1928 ± 156	2009 ± 251	MPa
Tensão Máxima à Tração	49,3 ± 2,2	53,6 ± 4,2	MPa

Embora a investigação experimental anteriormente descrita tenha reforçado o conceito de possibilidade de modificação das propriedades associadas a um polímero, Chen *et al.*[55] deram continuidade a este estudo e recorreram a PLA de elevada e reduzida cristalinidade, HC-PLA e LC-PLA (HC - *High Crystallinity* e LC - *Low Crystallinity*), respetivamente, produzindo nanocompósitos de CNT, de parede múltipla, com recurso a um mecanismo de fuso extrusor. À semelhança do apresentado anteriormente, os CNTs foram funcionalizados e utilizados na mistura em concentrações de 0,5 wt.%, o que proporcionou a obtenção de resultados de resistência à tração superiores aos originais. É de se salientar que este efeito se verificou mais notório para o LC-PLA, já que a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica permitiu uma melhoria das ligações interfaciais entre estes elementos, tal como pode ser comprovado pelos resultados apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Resistência máxima à tração dos nanocompósitos de CNTs com elevada e reduzida cristalinidade. Adaptado de [55].

Nanocompósito	Pré Aditivação	Pós Aditivação	Unidade	Aumento [%]
HC-PLA/CNT	60,0	63,5	MPa	5,80
LC-PLA/CNT	59,9	68,5	MPa	14,4

Apesar dos desenvolvimentos atingidos se encontrarem, maioritariamente, distribuídos no campo das propriedades mecânicas, o PLA tem sofrido, em simultâneo, transformações significativas no que respeita à sua caracterização reológica e condutividades elétrica e térmica. Como prova dessa capacidade, Young *et al.*[56] conceberam um novo tipo de sensor, com base

num nanocompósito polimérico condutor (CPN - *Conductive Polymer Nanocomposite*), de geometria helicoidal e com recurso à metodologia de FFF. O nanocompósito utilizado, obtido através de um processo de mistura por solução de PLA com CNT de parede múltipla e diclorometano (DCM - *Dichloromethane*), atingiu o limiar de percolação para 0,3 wt.% de CNT, correspondendo à concentração mínima de aditivos condutores necessária para que o compósito efetivamente conduza eletricidade, tal como representado na Figura 2.5 (b). Com base nesta definição, procederam a uma incorporação de 5,0 wt.% de CNT, conferindo um comportamento pseudoplástico ao filamento e aumentando a viscosidade em 40% relativamente ao PLA virgem, o que resulta numa rigidez superior e, portanto, na facilidade de fabricação de estruturas mecanicamente mais resistentes. Em simultâneo, foram alcançados elevados níveis de condutividade elétrica, tal como é possível comprovar pelas Figuras 2.5 (c) e (d), revelando elevada utilidade para aplicação de sensores em líquidos, já que a presença de fluidos orgânicos pode resultar na desconexão local dos contactos elétricos das nanopartículas e, portanto, em variações de resistência elétrica mensuráveis.

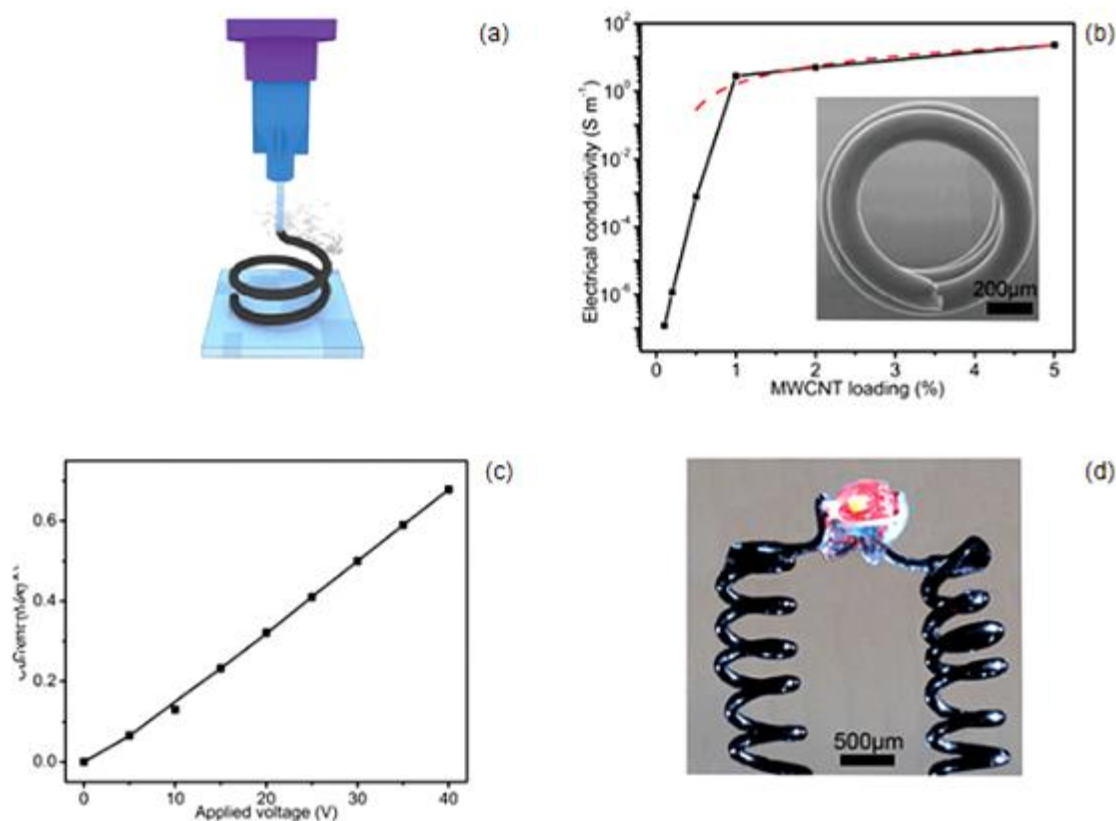


Figura 2.5: (a) Representação esquemática do processo de impressão 3D de microestruturas nanocompósitas moldadas por solvente (b) gráfico da condutividade elétrica do nanocompósito em função do carregamento de CNT (c) corrente elétrica medida sobre a aplicação de voltagem aos terminais do sensor em espiral (d) imagem ótica de dois sensores em espiral que suportam e alimentam uma pequena lâmpada LED. Adaptado de [56].

Assim, ainda que estes desenvolvimentos destaquem, genericamente, o incremento de algumas das suas propriedades relativamente ao polímero virgem, revelam elevada importância sobre a dispersão particular e, portanto, sobre a preparação dos nanocompósitos. Para os cenários experimentais anteriormente apresentados, esta composição foi realizada com recurso a funcionalização seguida de mistura por solução, dada a reduzida solubilidade destes

nanomateriais carbónicos nos solventes orgânicos do PLA, resultando em procedimentos mais extensos e na utilização de grandes quantidades de solventes tóxicos e, portanto, pouco convenientes em aplicações industriais.

Desta forma, a mistura por fusão surge como um método mais simples e económico, tornando-se passível de ser aplicado no sector industrial com uma maior frequência. Esta técnica consiste na aplicação de uma temperatura ligeiramente superior à de fusão do polímero e, em simultâneo, tensões de corte na mistura, por forma a promover boa dispersão nanoparticular na matriz polimérica, sem necessidade de recorrer a solventes tóxicos.

Contudo, quando se tratam de concentrações mais elevadas, nem sempre é possível garantir homogeneidade da dispersão, dado o comum aumento de viscosidade dos compósitos. Por outro lado, também a aplicação destas tensões de corte torna suscetível a ocorrência de flexão ou compressão das nanopartículas e cadeia polimérica, resultando na redução da razão de aspeto das nanopartículas e na diminuição do tamanho da cadeia molecular do polímero [57, 58].

Por outro lado, embora os progressos anteriormente apresentados tenham sido atingidos com a formação de nanocompósitos à base de PLA e materiais de origem carbónica é, também, usual proceder-se à nanoaditivação de outros recursos. Apesar de terem utilizado material de aditivação de origem natural e biodegradável, nomeadamente a cortiça, Daver *et al.*[59] formaram nanocompósitos com características bastante interessantes do ponto de vista de aplicação em FFF. Através de um processo de mistura por fusão, com rolos rotativos, conceberam misturas com diferentes frações mássicas de cortiça e citrato de tributilo (TBC - *Tributyl Citrate*), por forma a verificar o efeito sobre o comportamento do PLA virgem, tal como se encontra representado na Figura 2.6.

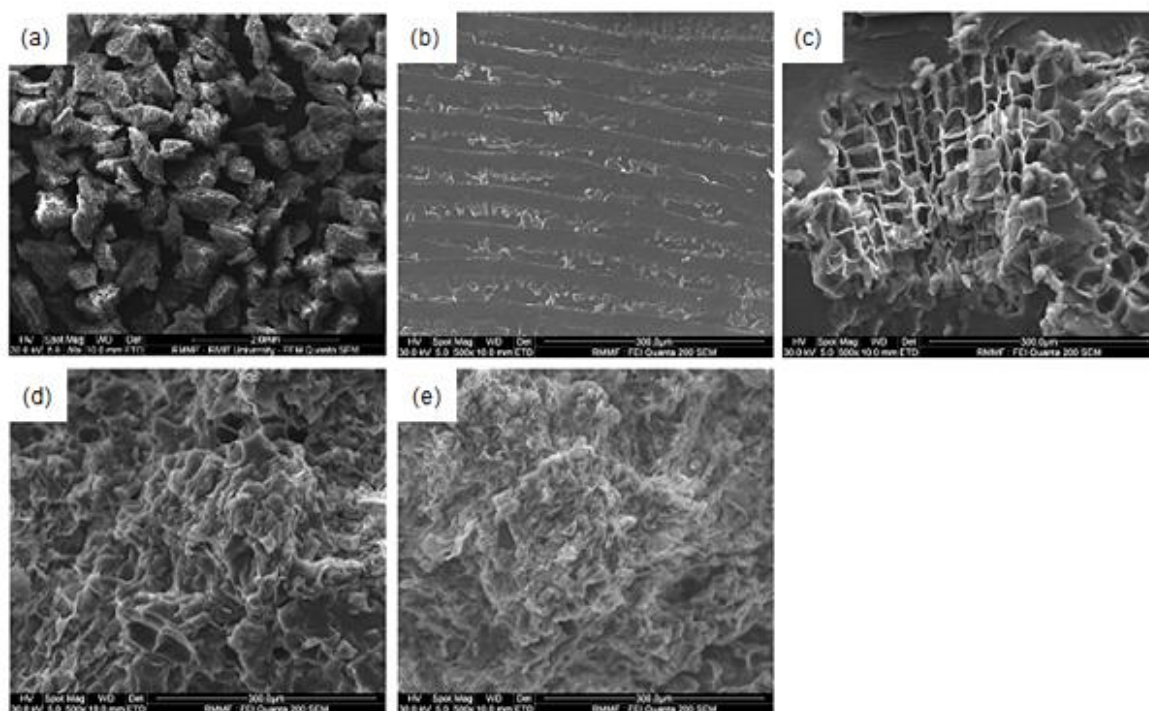


Figura 2.6: Micrografia SEM de (a) pó de cortiça (b) PLA virgem (c) PLA nanoaditivado com 5% de pó de cortiça (d) PLA nanoaditivado com 20% de pó de cortiça (e) PLA nanoaditivado com 50% de pó de cortiça. Adaptado de [59].

Numa fase inicial, Daver *et al.*[59] constituíram misturas com diferentes frações mássicas de cortiça, denominando-as por PC5, PC10, PC15, PC20, PC25, PC30 e PC50 e onde cada um dos

algarismos representa a respetiva fração. Analisaram o comportamento do compósito de PLA com cortiça, no que diz respeito às suas temperaturas de fusão e cristalização, com recurso à metodologia de calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*). Desta etapa, observaram que a temperatura de fusão, T_m , para as diferentes composições se encontrava compreendida entre os 166 e os 169 °C, revelando uma variação mais significativa para a de cristalização, T_{cc} . Dos resultados obtidos e apresentados na Tabela 2.6, concluíram que com a adição de cortiça se verifica uma diminuição do valor de temperatura de cristalização e, em simultâneo, o aumento da cristalinidade do polímero, indicando que a sua adição induz nucleação, o que se encontra de acordo com a informação contida na literatura [60].

Tabela 2.6: Resultados da metodologia de DSC para os compósitos de PLA nanoaditivado com pó de cortiça. Adaptado de [59].

Espécime Analisado	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
PLA Virgem	116	166
PC5	116	166
PC10	122	167
PC15	116	169
PC20	112	169
PC25	116	169
PC30	113	169
PC50	109	167

Em simultâneo, também as suas propriedades mecânicas sofreram algumas variações com a adição de cortiça ao PLA e, como tal, por forma a verificar o impacto que esta possuiria, procederam ao cálculo da tensão de cedência ($\sigma_{cedência}$), módulo de Young (E) e deformação (ϵ_b), bem como os seus valores específicos associados. Por forma a possibilitar esta etapa, calcularam a densidade do compósito formado com base na fração mássica de pó de cortiça na matriz de PLA, tomando como valores de densidade 0,12 g/cm³ [61] e 1,24 g/cm³ [62], respetivamente. Assim, com base nas representações gráficas da Figura 2.7 (a), (b) e (c), facilmente verificaram que a adição de cortiça levou à degradação das suas propriedades mecânicas iniciais.

Tomando como exemplo a sua resistência ao impacto, a adição de 5,0 wt.% de pó de cortiça ao PLA, provocou uma diminuição para valores inferiores aos apresentados pelo polímero virgem, tal como é possível verificar pela Figura 2.7 (d), não ocorrendo uma variação significativa até aos 15,0 wt.% de aditivo. Por sua vez, uma diminuição mais acentuada foi observada a partir dos 20,0 wt.% de material de adição, permanecendo praticamente inalterada até aos 50,0 wt.%, o que pode ser explicado pelo colapso da estrutura celular da cortiça com a sua adição. A Figura 2.6 (c) representa um compósito com 5,0 wt.% de aditivo, PC5, e onde se verifica que ocorreu uma manutenção da sua estrutura celular dentro do mesmo, enquanto para PC20 se verifica o seu colapso parcial, tal como representado na Figura 2.6 (d). Deste modo, constata-se pela Figura 2.6 (e), que para PC50, esta estrutura deixou de ser evidente.

Por outro lado, o seu módulo de Young específico teve tendência para aumentar, enquanto os valores de tensão de cedência específica nivelaram, tal como é possível constatar pela Figura 2.7 (a) e (b). Esta ocorrência pode ser explicada pelo facto de a cortiça apresentar uma densidade bastante baixa, devido à sua morfologia em célula fechada, o que resultaria na diminuição da densidade dos compósitos formados com a sua adição. Como resultado, as propriedades

específicas, definidas como sendo o rácio entre as propriedades medidas e a densidade do compósito, sofreram um aumento expectável com o aumento da percentagem de pó de cortiça no mesmo.

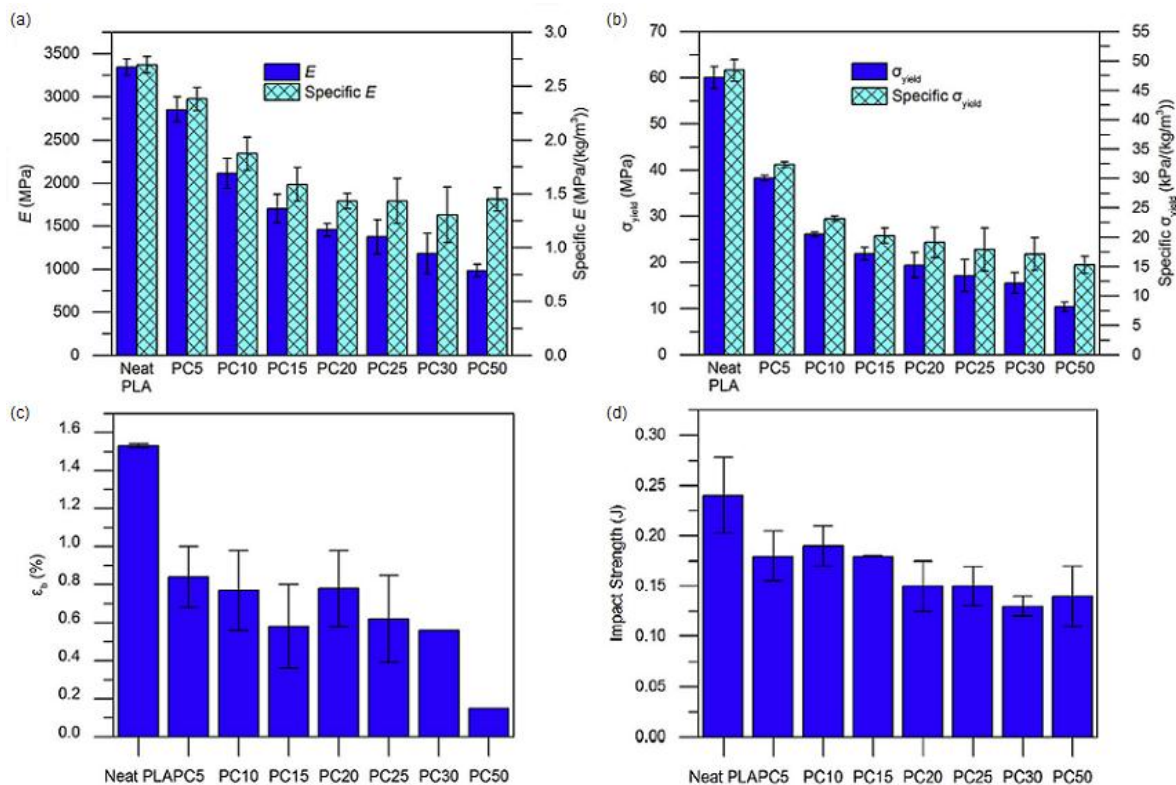


Figura 2.7: Compósito de PLA/Cortiça em combinações de diferentes quantidades (a) módulo de Young e módulo de Young específico (b) tensão de cedência e tensão de cedência específica (c) deformação (d) resistência ao impacto. Adaptado de [59].

Atendendo à vasta gama de estudos realizados para a temática da nanoaditivação de polímeros, sendo alguns deles exibidos ao longo da presente secção, é possível confirmar-se que esta corresponde a uma área de elevada importância e boa capacidade de desenvolvimento. Assim, com base nos vários resultados discutidos, verifica-se que quase todas as espécies de nanocompósitos apresentam propriedades novas e melhoradas, quando comparadas com o material original, o que resulta numa maior viabilidade de manipulação e, consequentemente, adequação das suas características às necessidades apresentadas.

Como tal, espera-se que a aplicação de produtos nanoaditivados em peças e sistemas que figuram no cenário industrial do presente fomento, para além de uma melhoria das propriedades gerais dos materiais atualmente utilizados, a reutilização e reciclagem de recursos. Contudo, torna importante destacar-se que deste tipo de processamento nem sempre advêm os efeitos previstos, uma vez que necessita, geralmente, de etapas de manipulação prévia e estas não garantem o alcance de um resultado específico em vista.

2.4. Aditivação Polimérica com Cobre

A nanoaditivação de polímeros com materiais de origem metálica oferece melhorias radicais, no campo das propriedades ou novas funções, que podem desempenhar um papel crucial na procura de soluções inovadores e de alta competitividade. À semelhança da análise apresentada na secção anterior, é essencial verificar-se a contribuição deste processo, com base no potencial apresentado para as aplicações em desenvolvimento ou onde se encontra, atualmente, inserido.

Apesar de se ter desenvolvido um vasto número de nanomateriais metálicos para possível incorporação, as nanopartículas de cobre têm vindo a receber grande atenção devido à sua elevada condutividade elétrica, alto ponto de fusão, baixo comportamento de migração eletroquímica e baixo custo, tal como apresentado na Tabela 2.7, o que poderá revelar potencialidade de substituição de outros materiais nobres, como é o caso do ouro e prata [63, 64], pelo que constituirão, em conjunto com o PLA, um objeto de estudo para a presente dissertação. Como tal, é de se esperar que os compósitos poliméricos, resultantes deste processo, exibam qualidades proveitosas relativamente aos metais puros, de onde se destacam, para além da facilidade produtiva, a elevada flexibilidade, o peso reduzido, a resistência à corrosão e o controlo das condutividades elétrica e térmica [65].

Tabela 2.7: Valores exemplificativos das propriedades de nanopartículas de cobre. Adaptado de [65].

	Propriedades	Valores/Identificação	Unidades
Térmicas	Temperatura de Fusão	1083	°C
	Temperatura de Ebulição	2567	°C
Químicas	Símbolo Químico	Cu	-
	Identificação CAS	7440-50-8	-
	Grupo	11	-
	Configuração Eletrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	-
Físicas	Densidade	8,94	g/cm ³
	Massa Molar	63,55	g/mol

Em simultâneo, embora seja vantajoso conservar as propriedades inerentes aos polímeros, é fundamental ter em consideração que as características associadas aos nanomateriais metálicos e, portanto, ao compósito formado, variam consoante a sequência de sintetização realizada e os parâmetros de processamento aplicados. Assim, atendendo às dificuldades de produção de nanopartículas de cobre, dada a facilidade de oxidação quando colocadas em contacto com o ar, e comparativamente aos restantes metais nobres, torna-se importante realizar uma pequena análise sobre a metodologia de obtenção mais utilizada até ao momento, por forma a identificar as vantagens e limitações decorrentes da sua utilização [63].

A obtenção de nanopartículas de cobre através do processo eletroquímico, tal como se encontra representado na Figura 2.8, é realizado com base na aplicação de corrente elétrica, entre os elétrodos, ânodo e cátodo, na solução eletrolítica. A velocidade de deposição de pó de cobre na superfície do cátodo varia de acordo com o tamanho e carga do ião, pelo que, mesmo elevando a sobretensão e, portanto, a diferença de potencial aplicada aos elétrodos, atinge-se um momento em que esta deixa de aumentar, alcançando-se a densidade de corrente limitante [66]. Deste modo, apesar de ainda se verificar ocorrência de interações iónicas e as divisões no tamanho do

grão das partículas não serem homogêneas, é possível afirmar que se trata de uma metodologia produtiva rápida e simples e, acima de tudo, relativamente limpa e não tóxica para o meio ambiente, o que a torna passível de ser aplicada a níveis industriais, sem ocorrência de repercussões secundárias [67].

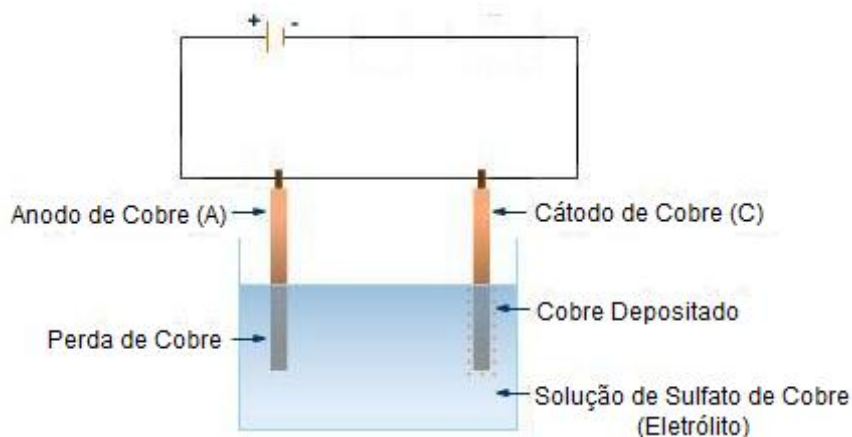


Figura 2.8: Representação esquemática do processo eletroquímico para obtenção de nanopartículas de cobre. Adaptado de [66].

Nas últimas décadas, houve um esforço considerável no desenvolvimento de polímeros eletrocondutores preenchidos com pós metálicos, sendo um bom exemplo disso, o estudo realizado por Jankovic *et al.*[68]. O objetivo apresentado por parte deste grupo de investigadores consistiu na criação de biocompósitos de elevada condutividade elétrica e baixo custo, primando, sobretudo pela manutenção das propriedades mecânicas e qualidades do polímero não aditivado, já que a sua biodegradabilidade inerente se tornam bastante desejáveis na luta pela redução do consumo de recursos fósseis e, portanto, pela sustentabilidade [65]

Deste modo, a finalidade do procedimento experimental adotado ao longo desta investigação residuiu na análise de efeitos que a aditivação de pó metálico apresenta sobre a distribuição das partículas nas matrizes selecionadas e, conseqüentemente, sobre o efeito da condutividade elétrica. Assim, a pesquisa realizada por Jankovic *et al.*[68] baseou-se na obtenção de materiais compósitos, resultantes do processo de aditivação de matrizes de ácido poli-L-lático (PLLA - *Poly L Lactic Acid*) e poli-3-hidroxibutirato (PHB - *Poly 3 Hydroxybutyrate*) com pó de cobre eletrolítico de elevada estrutura dendrítica, tal como é representado na Figura 2.9. É de se destacar que esta característica corresponde a um bom pré requisito para a formação de um maior número de contactos entre partículas e, conseqüentemente, para a redução do limite de percolação.

Numa fase inicial, procederam ao aquecimento seguido de fusão do PLLA e PHB, a uma temperatura de 170 °C durante 30 minutos, aos quais seria, posteriormente, adicionado pó de cobre com frações volúmicas previamente medidas e compreendidas entre 0,5 e 6,0 vol.%, misturando-o até que o compósito se encontrasse totalmente homogeneizado. Terminada esta fase, com recurso a moldagem por injeção, foram produzidas amostras com formato de paralelepípedo e as suas faces foram polidas com uma lixa fina, por forma a possibilitar a medição da condutividade elétrica. Para tal, recorreram ao processo de espectroscopia de impedância, onde as amostras obtidas eram colocadas entre duas placas metálicas e a amplitude de resposta, ao sinal sinusoidal de entrada com potencial de ± 10 mV, foi monitorizado. Os resultados obtidos para a condutividade associada aos compósitos de PLLA e PHB são representados pelos típicos gráficos da Figura 2.10.

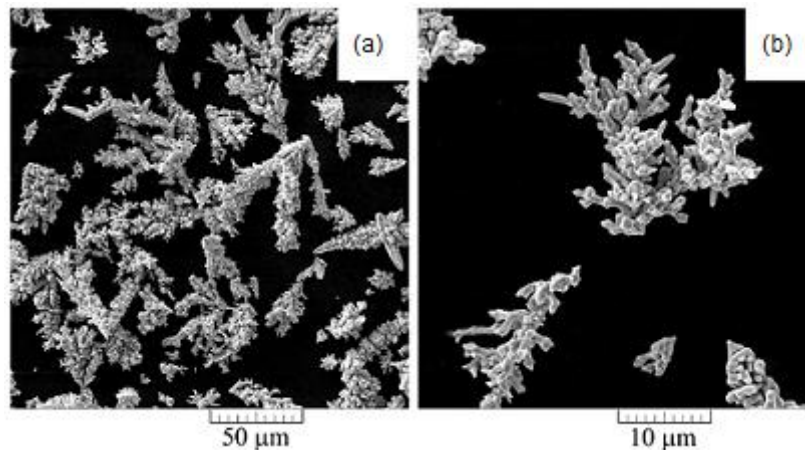


Figura 2.9: Micrografia SEM de partículas de pó de cobre obtido por eletrolise e peneiradas com recurso a uma malha inferior a 45 µm (a) imagem de baixa ampliação, com escala 50 µm (b) imagem de ampliação superior, com escala 10 µm. Adaptado de [68].

Tal como é possível verificar pelas representações gráficas apresentadas na Figura 2.10, bem como pelos cálculos realizados, com base no máximo da derivada da condutividade em função da fração volúmica de nanopartículas de cobre adicionadas, os resultados obtidos para o limiar de percolação dos compósitos de PLLA e PHB correspondem a 2,83% e 3,13%, respetivamente. Os baixos valores alcançados devem-se, maioritariamente, ao formato das partículas do material de aditivação, isto é, ao pó de cobre possuir área superficial altamente desenvolvida, devido à sua estrutura dendrítica, o que corresponde, consequentemente, a uma menor necessidade de volume de aditivo para formar uma rede de contacto entre partículas.

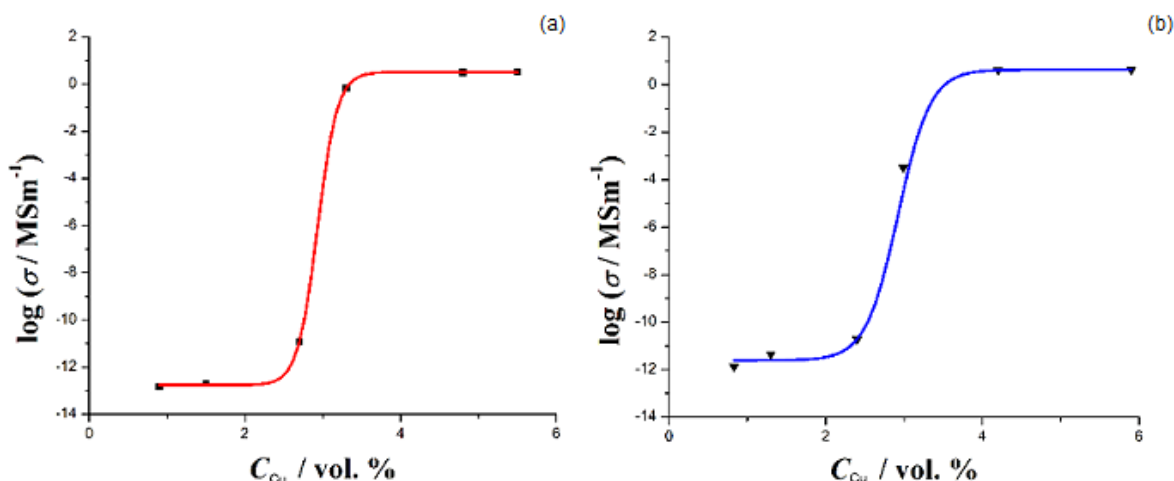


Figura 2.10: Representação da condutividade elétrica como função da fração volúmica de nanomaterial adicionado para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].

Em simultâneo, para verificação sobre a condutividade elétrica, bem como a examinação da morfologia dos compósitos de PLLA e PHB, as amostras no limite de percolação foram quebradas com aplicação de uma força vertical, perpendicularmente às superfícies nas quais esta foi anteriormente medida e, posteriormente, montadas num suporte para realização de microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Com base nos resultados obtidos e representados na Figura 2.11, é possível identificar a presença de duas fases diferentes mas,

por outro lado, quanto ao mecanismo para a condutividade, bem como os contactos entre partículas, nada foi totalmente concluído.

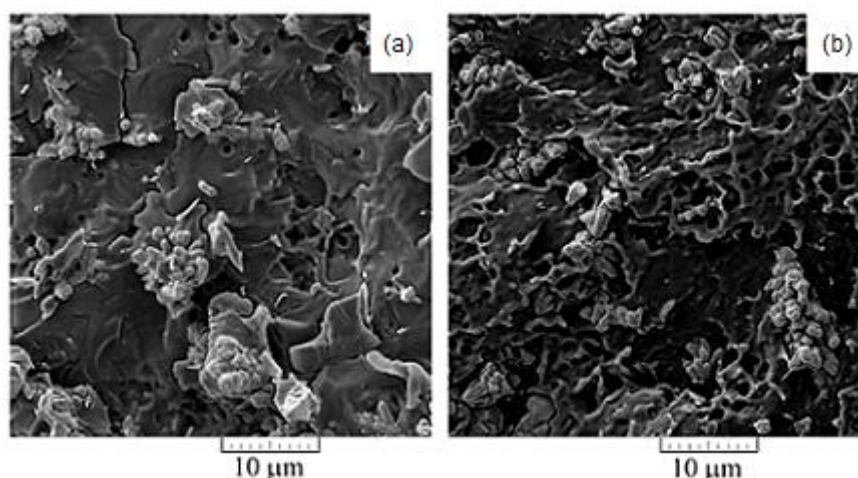


Figura 2.11: Micrografia SEM da secção transversal, no limite de percolação, para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].

Posto isto, atendendo aos resultados inconclusivos provenientes do ensaio de microscopia eletrónica, por forma a atingirem uma análise mais fidedigna sobre os efeitos da aditivação do cobre sobre a condutividade elétrica e a sua composição química, Jankovic *et al.*[68] procederam à realização de uma espectroscopia dispersiva de energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*), de onde surgiram os mapas de espectro representados na Figura 2.12. Assim, com base na sua análise, verificaram a presença de todos os principais componentes na superfície da secção transversal, onde o cobre em pó forma conexões entre partículas de ambos os compósitos de PLLA e PHB. Da medição da condutividade elétrica e, sabendo que a amostra apresentada é condutora e se encontra no limiar de percolação, concluíram que a rede de condução elétrica é formada sobre a superfície do compósito, numa ordem totalmente aleatória.

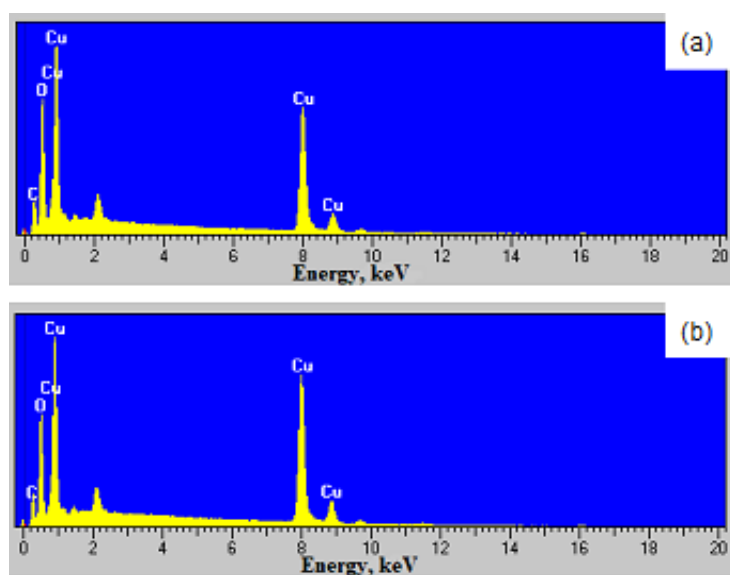


Figura 2.12: Espectroscopia EDS da secção transversal, no limite de percolação, para o (a) compósito de PLLA (b) compósito de PHB. Adaptado de [68].

Assim, de acordo com a contribuição deste e muitos outros estudos realizados, espera-se que a suspensão de materiais metálicos em polímeros ou outros tipos de recursos, apresente um enorme potencial de adaptação para aplicações de eletrónica, telecomunicações, catálise e proteção do ambiente e, portanto, um elevado impacto nas áreas da tecnologia relacionadas com a energia, saúde e materiais de construção.

Em simultâneo, é importante referir que embora Jankovic *et al.*[68] não tenham procedido à aditivização de materiais à nanoescala, abrem uma série de pequenos caminhos que podem vir a ser adaptados a uma investigação nessa área. Deste modo, com base nas particularidades apresentadas e conclusões provenientes dos estudos analisados ao longo das últimas secções, facilmente se atesta que quase todas as espécies de materiais compósitos formados exibem propriedades melhoradas. Contudo, é de se destacar que, ao longo dos mesmos, foi focado, maioritariamente, o efeito da incorporação de materiais e nanomateriais na obtenção de novas características em vista, pelo que seria importante verificar a sua influência sobre a possível degradação das propriedades originais.

Por conseguinte, atendendo aos critérios de seleção apresentados para os recursos materiais a utilizar, realizar-se-á, ao longo da presente dissertação, uma análise sobre os efeitos que a nanoaditivização de cobre apresenta sobre as propriedades do PLA virgem. Para melhor se perceberem os resultados que advêm deste processo apresenta-se, na secção seguinte, o procedimento experimental executado e, consequentemente, o material, recursos tecnológicos necessários e as considerações realizadas ao longo do mesmo.

3. Procedimento Experimental

3.1. Equipamento Base Utilizado

Ao longo da presente secção serão abordados os vários pormenores técnicos tomados em consideração ao longo da componente experimental delineada. Assim, para além de se realizar uma descrição detalha de cada um dos passos desenvolvidos, apresentar-se-ão os materiais seleccionados, os equipamentos tecnológicos utilizados e, ainda, os cálculos necessários para a determinação das propriedades finais obtidas.

Contudo, antes de se dar início à apresentação e descrição das metodologias desenvolvidas na presente componente experimental, é importante referir-se que, inicialmente, se reuniu um conjunto básico de equipamento de segurança e se realizaram pequenas experiências por forma a determinar a sequência experimental a realizar. Posto isto, e atendendo à representação da Figura 3.1, facilmente se verifica a necessidade de utilização de equipamento de proteção resistente a alta temperatura e, em simultâneo, que permita o manuseamento de materiais à nanoescala, evitando o contacto direto com a pele ou inalação. Por outro lado, é necessário garantir que estes materiais serão bem acondicionados, por forma a assegurar que não ocorre contaminação do meio exterior ou o contrário.



Figura 3.1: Equipamento básico de proteção e transporte de amostras.

3.2. Material Seleccionado

O material seleccionado para realização do procedimento experimental da presente dissertação, já identificado ao longo da secção referente à revisão do estado de arte, e representado na Figura 3.2, corresponde ao PLA, que servirá de matriz polimérica para as misturas a realizar, e às nanopartículas de Cobre, que representarão o material aditivo a incorporar. O termoplástico utilizado caracteriza-se por uma densidade de $1,24 \text{ g/cm}^3$, temperatura de fusão compreendida entre os 145 e os $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de degradação de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. O nanopó de Cobre

apresenta uma densidade de $8,94 \text{ g/cm}^3$, temperatura de fusão de $1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de ebulição de $2567,0 \text{ }^\circ\text{C}$, resistividade elétrica de $1,673 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e as nanopartículas possuem uma configuração esférica de dimensão inferior a 100nm , tendo sido obtidas através de processamento eletroquímico com posterior lavagem e revestimento, por forma a evitar a sua oxidação [69].

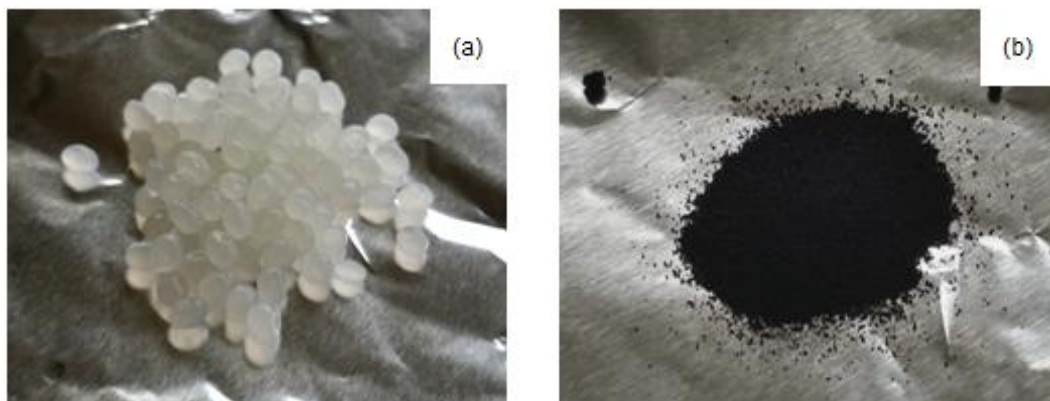


Figura 3.2: Material utilizado para processamento das amostras (a) PLA (b) nanopó de cobre.

Antes de se ter dado início à etapa de pesagem e, portanto, de definição quantitativa das misturas, procedeu-se a um pequeno passo de pré verificação, com intuito de definir a quantidade mínima de material necessário para realização da sequência de ensaios inicialmente delineados. Deste modo, definiu-se que seria importante obter uma quantidade de filamento superior a 1,50 metros, por forma a garantir que todas as misturas se encontrariam sobre as mesmas condições de processamento, recorrendo-se, para tal, à utilização da Extrusion Bot, uma mini extrusora de parafuso simples, tal como representado na Figura 3.3 (a).

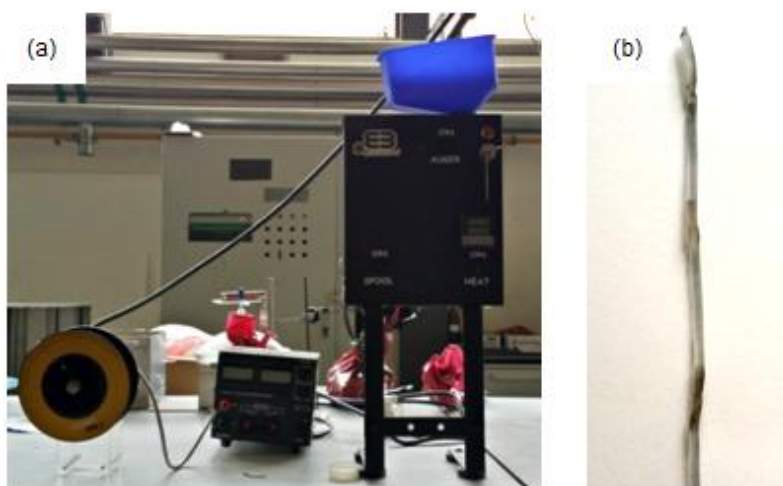


Figura 3.3: Fase de pré processamento (a) Extrusion Bot, mini extrusora (b) filamento com defeito.

Por forma a definir a quantidade de material a utilizar, processaram-se 30 gramas de PLA virgem, a uma temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de extrusão previamente definida pelo construtor do equipamento, verificando-se que era possível obter comprimento de filamento produzido superior a 2,10 metros, oferecendo uma margem de segurança suficiente para as necessidades definidas. Em simultâneo, esta pequena etapa permitiu verificar a presença de inúmeros defeitos, quer relacionados com a humidade contida no termoplástico, visível na Figura

3.3 (b), quer associados a contaminantes contidos no equipamento aquando do processamento de outros recursos. Assim, definiu-se que seria importante, entre cada etapa do procedimento experimental, sempre que exigido, realizar uma fase de secagem do material, para reduzir ao máximo a influência da humidade nos resultados dos ensaios a executar.

3.2.1. Secagem e Definição de Misturas

Atendendo à etapa anteriormente apresentada e, portanto, às conclusões daí resultantes, realizou-se uma etapa de peneiração do nanopó de cobre, seguido de processo de secagem recorrendo a um forno convencional, definindo-se que a temperatura do meio estaria compreendida entre os 70 e os 80°C, durante um período de 4 horas, para ambos os recursos a utilizar, tal como representado na Figura 3.4 (a).

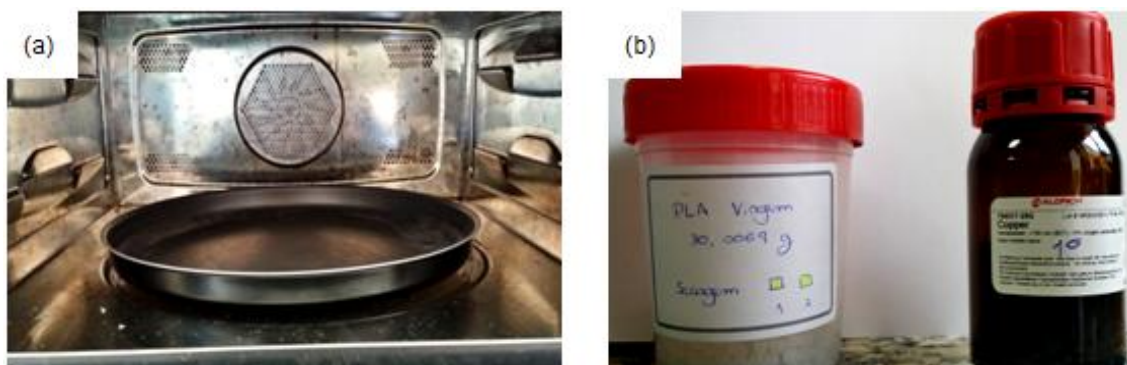


Figura 3.4: Processamento de pré pesagem (a) secagem do material antes de realização de pesagem (b) acondicionamento do material seco para transporte.

Terminada esta fase, o material seco foi devidamente acondicionado, tal como ilustrado na Figura 3.4 (b), e transportado até ao laboratório para ser pesado, com recurso à balança GH252 da marca A&D. Embora se tenha definido que as misturas teriam um peso total de 30 gramas, valor proveniente da etapa de teste inicial, é necessário garantir que o equipamento se encontra devidamente nivelado e calibrado, tal como demonstra a pequena bolha da face superior representada na Figura 3.5.

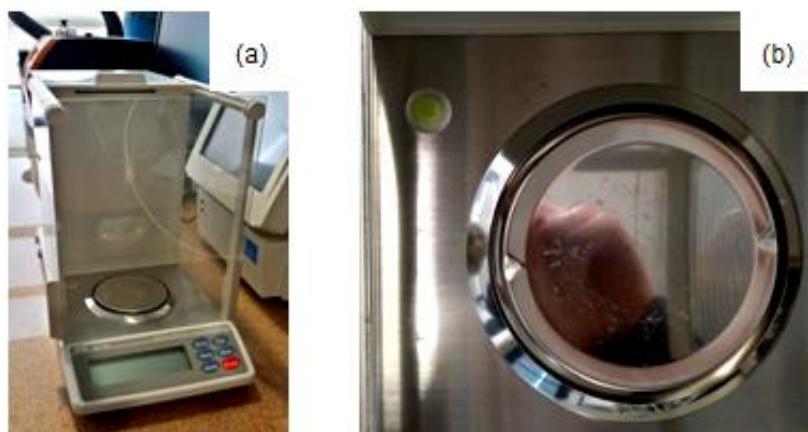


Figura 3.5: Balança de precisão GH252 da marca A&D (a) painel de controlo (b) mecanismo de calibração.

Por questões comparativas, decidiu proceder-se à preparação de quatro amostras diferentes, sendo que uma delas seria apenas constituída por PLA virgem e as três restantes seriam uma mistura entre PLA virgem e nanopó de cobre, em diferentes percentagens mássicas, tal como é possível verificar pela Tabela 3.1. As amostras resultantes de mistura foram denominadas com base na percentagem dos seus constituintes, PCU1, PCU3 e PCU5, correspondendo à matriz de PLA com 1%, 3% e 5% de nanopó de cobre, respetivamente, sendo que esta constituição viria a ser considerada com base na revisão de literatura realizada [68]. A amostra constituída apenas por PLA recebeu a denominação do polímero virgem e, portanto, PLA, tal como é possível comprovar pela nomenclatura de seguida apresentada.

Tabela 3.1: Pesagem e preparação de amostras com nomenclatura associada.

Amostra [30g]	Peso de PLA [g]	Peso de Cu [g]	Nomenclatura
PLA (100 wt.%)	30,0096	0,0000	PLA
PLA (99 wt.%) + Cu (1 wt.%)	29,6958	0,3010	PCU1
PLA (97 wt.%) + Cu (3 wt.%)	29,0990	0,8980	PCU3
PLA (95 wt.%) + Cu (5 wt.%)	28,4931	1,5010	PCU5

3.3. Mistura por Fusão

Tal como já foi apresentado na secção de revisão do estado de arte, as técnicas mais comuns para a formação de nanocompósitos de matriz polimérica são a mistura por solução, polimerização *in situ* e mistura por fusão [54, 68, 70]. Atendendo à facilidade e versatilidade de processamento desta metodologia, bem como à possibilidade de desenvolvimento destes resultados a uma escala industrial, recorreu-se à técnica de mistura por fusão para tratar e homogeneizar a distribuição de nanopartículas dos compósitos a formar.

Esta etapa de processamento foi efetuada com recurso à misturadora Brabender Plastograph EC, representada na Figura 3.6 (a), que possui dois fusos que rodam em sentido contrário, no interior na câmara de mistura com capacidade de 20 cm³, promovendo a inclusão das nanopartículas de cobre na matriz polimérica, tal como se pode comprovar pela Figura 3.6 (b).

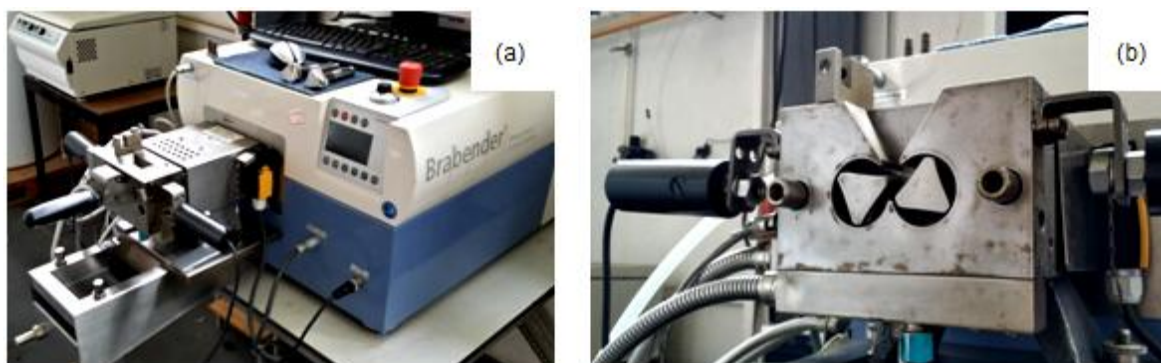


Figura 3.6: Misturadora (a) Brabender Plastograph EC (b) câmara de mistura.

Apesar de se ter realizado uma fase de secagem antes da pesagem das misturas, esta foi repetida nas mesmas condições da anterior, por forma a remover a humidade do PLA, proveniente do contacto com o ar, e reduzir a possibilidade de oxidação do cobre. Posto isto, as condições de mistura foram definidas, destacando-se que a temperatura utilizada foi de 190 °C, e, portanto, superior à de fusão do PLA, a uma velocidade de 50 rpm e durante 10 minutos.

Terminado o processo de mistura propriamente dito, o compósito formado, ainda num estado de fusão parcial, é retirado da câmara de mistura com auxílio de um conjunto de espátulas metálicas, representadas na Figura 3.7 (a), para aproveitar a quantidade máxima de material, terminando, depois de totalmente solidificado, com o aspeto apresentado na Figura 3.7 (b). O conjunto de amostras foi processado de igual forma, à exceção do PLA virgem que foi fornecido sob a forma de granulado, ocorrendo uma etapa de limpeza entre cada uma delas, reduzindo-se a possibilidade de ocorrência de contaminação e, portanto, de variação das concentrações dos seus constituintes.

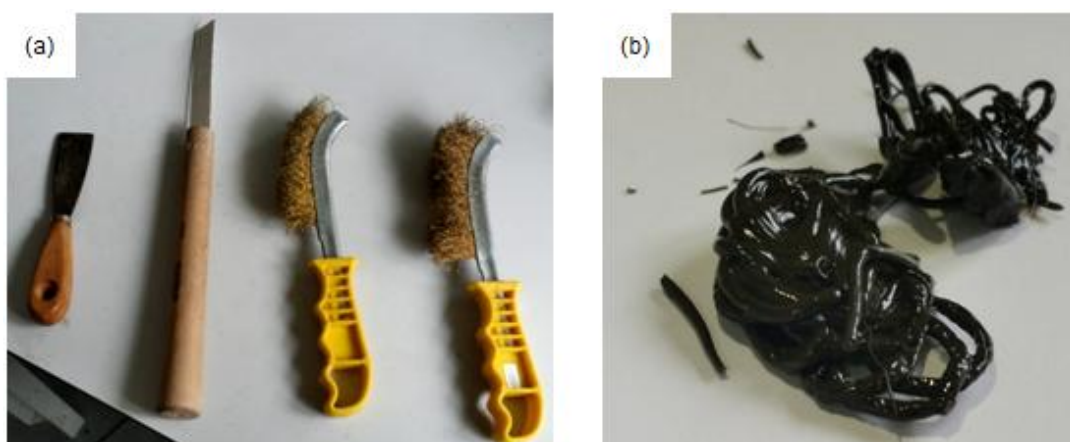


Figura 3.7: Pós processamento de mistura (a) recursos utilizados para retirar as amostras e realizar limpeza do equipamento (b) amostra de material resultante.

3.4. Obtenção de Granulado

Com base na morfologia do material proveniente da etapa de mistura por fusão, anteriormente apresentada, verificou-se que seria necessário realizar novo tipo de processamento que permitisse a sua adaptação aos ensaios experimentais a realizar.

Posto isto, dadas as dificuldades de dividir o material em fragmentos mais pequenos e que permitissem uma posterior manipulação, recorrendo a processos artesanais, realizou-se uma trituração com recurso a equipamento de granulação da Dynisco Instruments, tal como representado na Figura 3.8 (a). Esta granuladora possui um motor elétrico ligado a um rotor que, por sua vez, conduz um prato sobredimensionado, por forma a aumentar o momento rotacional e reduzir o consumo de energia, que transporta três lâminas rotativas e empurram o material contra duas bases estáticas perfuradas, provocando um efeito idêntico ao corte com uma tesoura.

Enquanto esta etapa avança, no interior do equipamento, o material cortado cai diretamente para um saco limpo, que foi previamente colocado num suporte do mesmo. O granulado obtido

apresenta uma forma totalmente irregular, tal como representado na Figura 3.8 (b), mas a sua dimensão máxima é inferior a 4,7 mm, o que corresponde ao diâmetro dos furos das bases estáticas do instrumento de granulação.

Apesar de se apresentar como uma etapa direta de processamento, já que só é necessário colocar o material na entrada do equipamento e removê-lo na saída depois de cortado, torna-se indispensável verificar o estado inicial de limpeza do mesmo, com o intuito de eliminar quaisquer contaminações provenientes de restos de material de posteriores utilizações. Esta fase foi repetida para os vários compósitos formados.

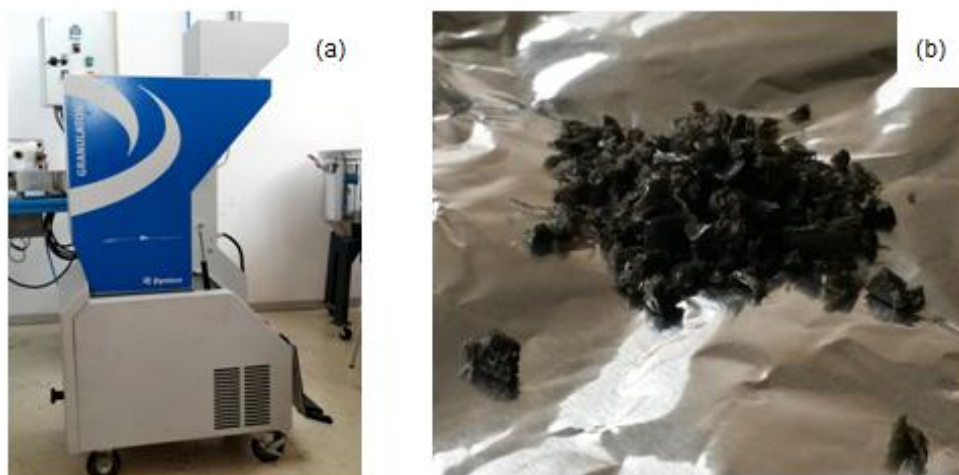


Figura 3.8: Etapa de granulação (a) Dynisco Instruments Granulator (b) amostra de granulado obtido.

3.5. Caraterização de Índice de Fluidez

O índice de fluidez de um recurso, habitualmente designado por *Melt Flow Index* (MFI), pode ser definido como a massa de material fundido, que flui através de uma fieira, num determinado intervalo de tempo e sob condições de temperatura e carga específicas, representando-se em gramas por 10 minutos (g/10 min). O cálculo desta propriedade é dado pela equação apresentada em 3.1, onde m representa a massa da amostra, em gramas (g), e o t é o intervalo de tempo medido em segundos (s). Em simultâneo, também a densidade dos nanocompósitos formados será avaliada, em g/cm³, com base na massa de material que fluiu em cada ensaio realizado, sendo o seu valor obtido por cálculo interno no equipamento apresentado na Figura 3.9. Apesar de ser, maioritariamente, utilizado nos laboratórios de controlo de qualidade de termoplásticos, a determinação destas segue as normas ATSM D1238 [71] e pode fornecer informação adicional sobre a viscosidade e peso molecular.

$$MFI = \frac{10 \times 60 \times m}{t} \quad [g/10 \text{ min}] \quad (3.1)$$

A adição de nanopartículas a polímeros pode provocar alterações significativas sobre o comportamento dos materiais, nomeadamente, no seu índice de fluidez. Para além de esta adição representar uma influência sobre os valores medidos, também o seu comportamento

pseudoplástico se apresenta determinante, uma vez que, durante a realização destes ensaios e quando o termoplástico fundido é extrudido, desencadeia-se o aumento das tensões de corte aplicadas no fluido, resultando na diminuição da viscosidade e, portanto, no aumento da fluidez e da velocidade de extrusão. Esta redução de viscosidade, que ocorre devido aos alinhamentos e desalinhamentos moleculares ao longo das cadeias poliméricas, leva a que quanto mais elevadas forem as tensões de corte submetidas, maior será a facilidade de processamento do polímero [72].

Assim, é possível afirmar-se que para valores de baixo índice de fluidez, o polímero analisado se caracteriza por apresentar uma elevada viscosidade e peso molecular, enquanto para valores de índice de fluidez superior, o termoplástico apresentará menor viscosidade e, portanto, menor peso molecular.

Com base na análise de conceitos anteriormente apresentada, os ensaios de determinação do índice de fluidez, das amostras formadas, foram realizados com recurso a uma medidora Göttfert MI-3, representada na Figura 3.9. Tal como já foi anteriormente verificado, seguiu-se a norma ASTM D1238, nomeadamente, o procedimento B, reservado para medições automaticamente cronometradas em polímeros termoplásticos com valores de MFI compreendidos entre 0,50 e 900 g/10 min. Para além de se ter por base o procedimento normalizado, definiram-se as condições de teste a aplicar no equipamento, destacando-se a carga de 2,16 kg e a temperatura de 190 °C, habitualmente associadas a ensaios de PLA [73].



Figura 3.9: Göttfert MI-3, medidora de índice de fluidez.

À semelhança do que tem vindo a ser realizado nos restantes equipamentos utilizados, e antes de se dar início ao conjunto dos vários testes realizados, deixou-se atingir a temperatura de trabalho definida e verificou-se o estado inicial de limpeza do mesmo, recorrendo-se a uma vara metálica com um tecido resistente a altas temperaturas numa das suas extremidades.

Embora se tenha atuado com base na norma indicada, os ensaios para as várias amostras produzidas foram realizados recorrendo, apenas, a uma parte de granulado proveniente da etapa de processamento anteriormente apresentada. Como tal, procedeu-se a nova etapa de secagem, nas mesmas condições das anteriores, e o granulado foi colocado no interior da câmara de fusão e compactado com auxílio de um pistão cilíndrico, reduzindo a possibilidade de ocorrência de bolhas de ar durante os testes e erros de medição associados à humidade do material.

3.6. Caraterização Térmica

A condutividade térmica de um material (k) corresponde a uma grandeza física específica e inerente a todos os materiais homogêneos, que relaciona a quantidade de calor (Q) que atravessa a espessura de um material (L), numa área definida (A), levando a uma dada variação de temperatura (ΔT), determinando, assim, a capacidade de uma substância conduzir energia sobre a forma de calor, tal como representado pela formulação de 3.2. A medição deste valor é geralmente baseado na análise da resposta térmica do material relativamente ao estímulo provocado por um fluxo térmico, exprimindo-se em W/m.K.

$$k = \frac{Q \times L}{A \times \Delta T} \quad [\text{W/m.K}] \quad (3.2)$$

Apesar de existirem diversas outras metodologias de medição, o método da sonda plana transiente (TPS - *Transient Plane Source*), tem vindo a revelar-se uma importante ferramenta na determinação das propriedades térmicas de uma grande variedade de matérias, dado o seu *design* robusto, curto período de caracterização e a habilidade de medir, em simultâneo, a condutividade e difusividade de materiais complexos, como é o caso dos nanocompósitos [74].

Esta metodologia funciona com base num sensor que apresenta um padrão eletricamente condutor, com formato de espiral dupla, gravado numa fina folha metálica e, posteriormente, envolto em duas camadas de material isolador. Ao realizar uma medição, o sensor é colocado entre dois pedaços da amostra e, ao aplicar uma corrente elétrica, suficientemente capaz de aumentar a sua temperatura numa fração de um ou vários graus, mede o aumento da resistência térmica em função do tempo, funcionando como fonte de energia térmica e sensor de medição dinâmica de temperatura [75]. Com base no funcionamento deste tipo de instrumentação, e atendendo à possibilidade de realização de ensaios de acordo com a norma ISO 22007-2 [76], recorreu-se ao TPS 2500 do fabricante Hot Disk, representado na Figura 3.10 (a), por forma a verificar os valores de condutividade térmica das mostras formadas.

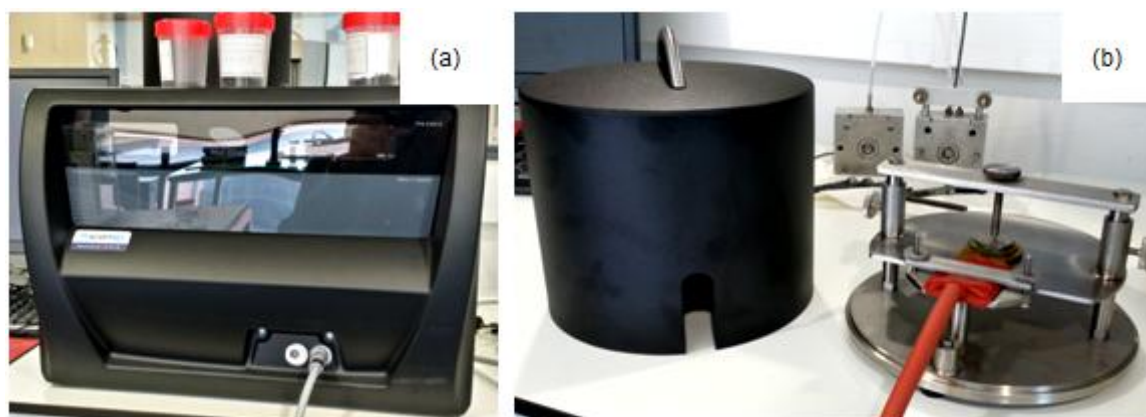


Figura 3.10: Medição de condutividade térmica (a) Hot Disk TPS 2500 (b) esquema de montagem realizado.

Apesar deste equipamento se assemelhar ao apresentado na subsecção anterior, uma vez que retorna o valor medido das propriedades pretendidas, é necessário ter em consideração um conjunto de fatores passíveis de o influenciar. A condutividade de um recurso é, em parte, influenciada pela sua fase e estrutura, pelo que, considerando a manipulação de materiais sólidos

não metálicos, a transferência energética será realizada com base nas vibrações da rede molecular e, conseqüentemente, na distribuição das nanopartículas incorporadas. Por outro lado, a existência de ar ou outros gases confinados no interior de um sólido, impedem a convecção em grande escala, tornando-os, geralmente, isolantes.

Assim, atendendo às várias particularidades apresentadas, e considerando que estas medições seriam realizadas recorrendo, novamente, a uma parte de granulado formado, é essencial realizar uma pequena etapa de pré processamento, por forma a diminuir a possibilidade de ocorrência de erros associados a pequenos espaços preenchidos por ar, e contidos no interior das amostras. Deste modo, o granulado proveniente de nova etapa de secagem, e nas condições das anteriores, foi colocado no interior de uma pequena forma cilíndrica e derretida com auxílio de uma placa térmica, conferindo-lhe uma forma de disco, que apresentava um diâmetro de 37,3 mm e espessura variável entre os 2,90 e 3,05 mm. Esta pequena etapa encontra-se ilustrada na Figura 3.11 (a) e os novos formatos de amostra produzidos na Figura 3.11 (b).

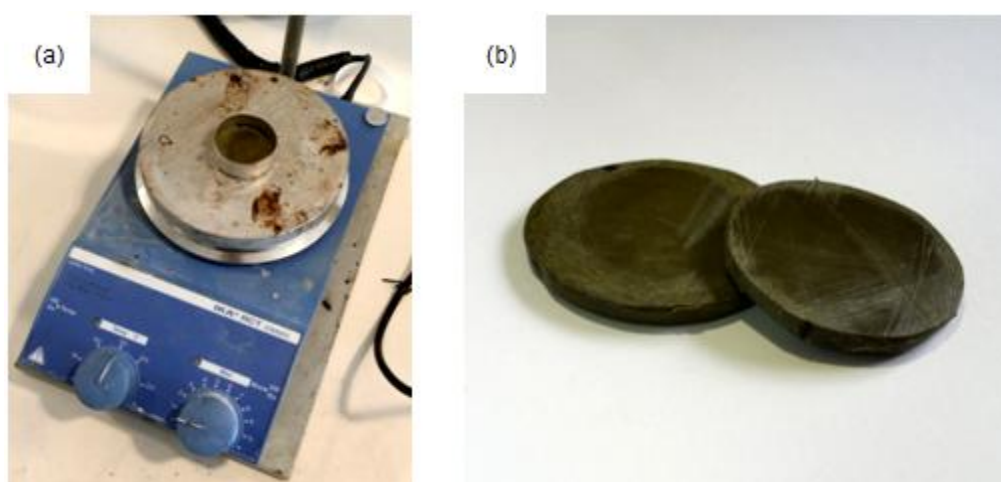


Figura 3.11: Pré processamento de amostras (a) mecanismo utilizado na formação de discos (b) morfologia das amostras obtidas.

Posto isto, os ensaios de determinação de condutividade térmica foram realizados utilizando, dois discos de amostra, com o sensor colocado no seu meio, e com recurso a uma cobertura isoladora e, portanto, evitando perdas térmicas para o exterior, confinando a variação de temperatura aos discos utilizados, tal como representado na Figura 3.10 (b). Tendo, por base, o procedimento normalizado e reservado a medições automaticamente cronometradas, definiram-se as condições de teste a aplicar no equipamento, destacando-se a potência de 20 mW aplicada em testes de 20 segundos, com espaçamento de 30 minutos entre si para estabilização térmica, e utilizou-se o sensor 7577 Kapton com 4,002 mm de diâmetro.

3.7. Extrusão de Filamento

Terminada a fase de formação e caracterização de amostras, quanto às suas propriedades térmica e reológicas, foi momento de proceder ao estudo das suas capacidades mecânicas, pelo que, se tornaria essencial formar modelos físicos para posteriores aplicações em ensaios de tração.

Atendendo à necessidade de criar um conjunto de provetes, por forma a minimizar o número de etapas de processamento do granulado obtido e, conseqüentemente, alterar radicalmente a distribuição das nanopartículas de cobre na matriz polimérica, decidiu-se proceder à produção de filamento para os vários compósitos desenvolvidos. Para tal, recorreu-se ao restante material proveniente da fase de granulação e, à semelhança do que foi realizado em anteriores fases de caracterização, efetuou-se nova etapa de secagem. Assim, os vários compósitos sob a forma de granulado seco foram transportados até ao equipamento de extrusão de filamento, em copos hermeticamente fechados, reduzindo possíveis efeitos de degradação e contaminação provocados pelo contacto destes com o ar.

O equipamento utilizado para a extrusão de filamento, morfologia tipicamente utilizada em processos de fabrico por filamento fundido, foi a extrusora NEXT Extruder da marca 3devo, representada na Figura 3.12. Esta extrusora apresenta um mecanismo em forma de rosca, de aço temperado, que empurra a mistura por quatro zonas de aquecimento, fundindo-a e guiando o filamento formado até duas ventoinhas que lhe baixam a temperatura. Posteriormente, passa por um posicionador intermédio que limita a sua movimentação e o prende num bobinador.

As condições de extrusão foram cuidadosamente selecionadas, com base nas apresentadas na literatura para matrizes poliméricas do mesmo tipo, apontando-se o perfil do material no painel de controlo do equipamento. Assim, as temperaturas das quatro zonas de aquecimento foram definidas, de onde se destaca $T_1 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_4 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a velocidade de rotação do fuso extrusor e das ventoinhas, foi tomada, respetivamente, como 5 rpm e 20%.

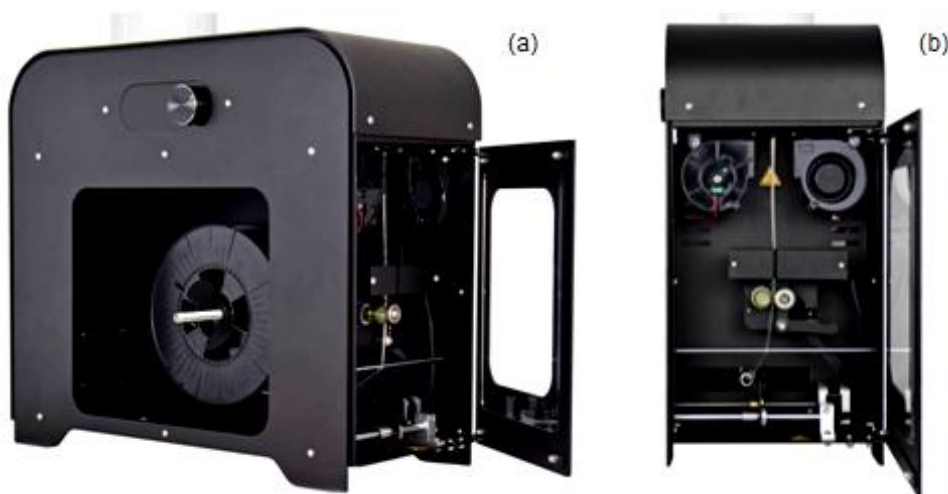


Figura 3.12: Extrusora NEXT Extruder da 3devo (a) painel de controlo e bobinador (b) arrefecimento e guia de filamento produzido.

Em simultâneo, torna importante referir-se que, atendendo aos resultados provenientes das anteriores fases de caracterização das amostras, para as mesmas condições de processamento, não foi possível recorrer à utilização do mecanismo bobinador do equipamento. Posto isto, a saída do filamento do bico extrusor, foi manualmente apoiada, mas sem a aplicação de esforços que provocassem o estiramento ou curvaturas excessivas no mesmo, tal como representado na Figura 3.13 (a).

Apesar das várias condições para a extrusão do filamento já se encontrarem definidas, e na incapacidade de verificar o estado de limpeza do interior do equipamento, à semelhança do que foi anteriormente realizado, extruiu-se PLA virgem para garantir que este se encontrava totalmente limpo. Esta fase de limpeza foi repetida entre a extrusão das amostras de diferente composição,

por forma a evitar uma variação na mesma, obtendo-se o filamento final produzido, tal como representado pelas amostras da Figura 3.13 (b). Novamente, por forma a evitar a ocorrência de contaminação do material, este foi colocado no interior de sacos com fecho *zip* e, posteriormente, em caixas de plástico rígido, tal como visível na Figura 3.13 (c).

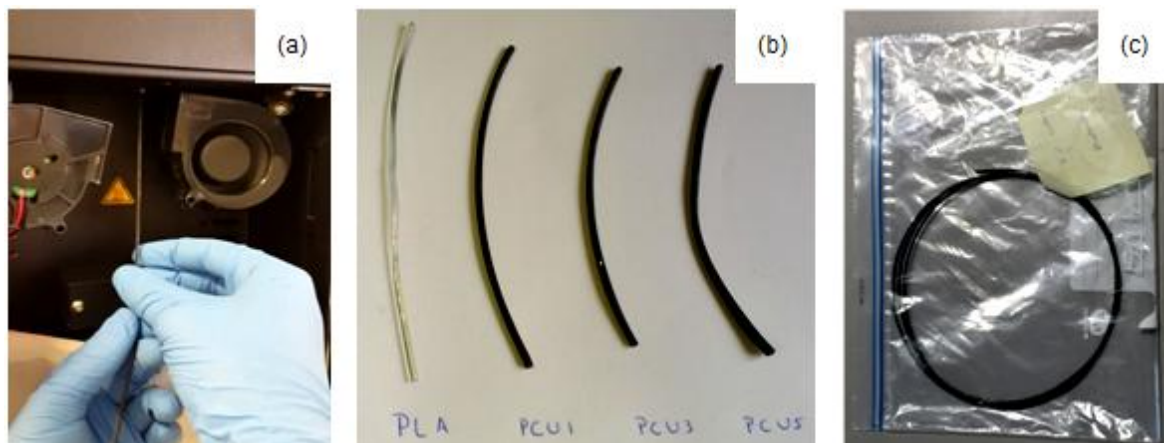


Figura 3.13: Processo de extrusão de filamento (a) apoio manual à saída do bico extrusor (b) amostras de filamento produzido (c) acondicionamento do filamento.

3.7.1. Microscopia Eletrónica

Terminada a etapa de obtenção de filamento dos compósitos formados, decidiu-se que seria indispensável verificar a distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, bem como identificar possível contaminação dos mesmos. Assim, uma das mais poderosas e versáteis técnicas que permitem verificar e caracterizar a microestrutura de uma amostra é a microscopia eletrónica, nomeadamente, a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a microanálise elementar (EDS).

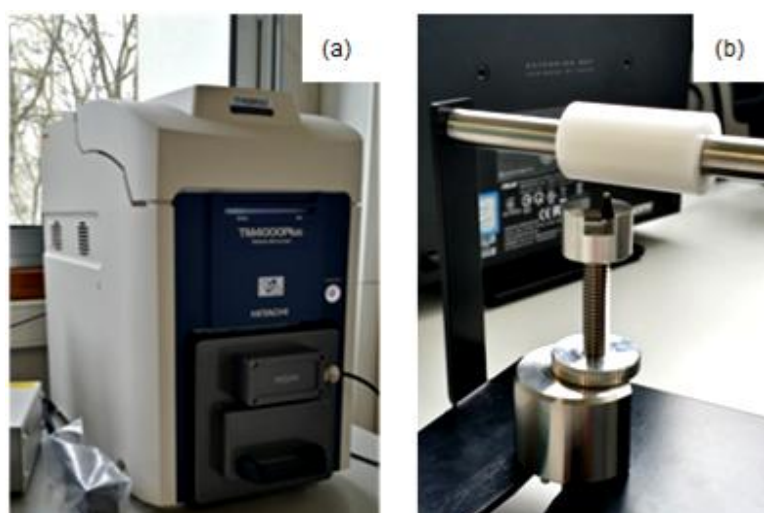


Figura 3.14: Metodologia SEM (a) Tabletop Microscope TM4000 Plus da Hitachi (b) regulação da distância da superfície da amostra de filamento, utilizando suporte de afinação.

O princípio de funcionamento da tecnologia SEM baseia-se na incidência de um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra e, subsequentemente, na recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material analisado, no interior de uma pequena câmara de vácuo. Da interação do feixe eletrónico com a amostra, resulta a emissão de diversos tipos de radiação e elétrons, onde cada um destes fornece diferentes géneros de informação.

Esta metodologia pode ser combinada com outras técnicas de caracterização, para obtenção de maior quantidade de informação, de uma região específica e localizada na amostra, como é o caso do EDS. Esta última encontra-se tipicamente relacionada com a microscopia eletrónica no que diz respeito à identificação de elementos químicos específicos, através de análise da radiação X emitida.

O equipamento utilizado para a observação das amostras de filamento produzidas foi o Tabletop Microscope TM4000 Plus da marca Hitachi, representado na Figura 3.14 (a), operando com uma energia de incidência na superfície da amostra de 15,00 keV. Este microscópio eletrónico apresenta um mecanismo de porta amostras, que suporta o material a analisar e permite regular a posição e, portanto, a distância entre a superfície desta e a sonda eletrónica que emite o feixe eletromagnético, tal como demonstra a Figura 3.14 (b).

Apesar das condições de análise já terem sido anteriormente apresentadas, é importante referir-se que é necessário proceder a uma pequena fase de pré processamento, no que concerne à preparação dos exemplares de filamento para análise. Esta etapa foi realizada recorrendo a uma congelação do material proveniente da etapa anteriormente apresentada, colocando-se um pedaço de cada uma das amostras no interior de um saco hermeticamente fechado, tal como se verifica na Figura 3.15 (a) e, de seguida, num mecanismo de congelação rápida. Esta pequena etapa permitiu tornar o material mais quebradiço o que, para além de facilitar a sua divisão em fragmentos mais pequenos, evita a utilização de instrumentos de corte que possam induzir escorregamento ou arrastamento de matéria na superfície de quebra da amostra.

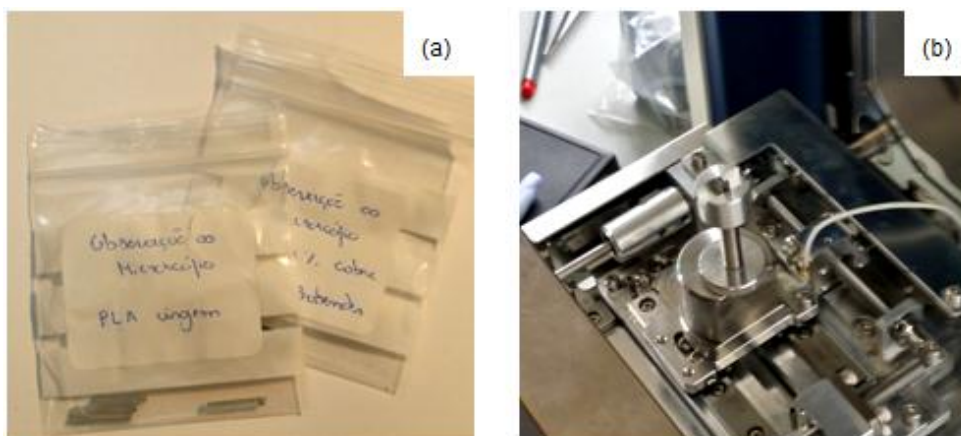


Figura 3.15: Pré processamento de amostras (a) fragmentos de filamento resultantes do mecanismo de congelação (b) porta amostras com material para análise no interior do equipamento.

3.7.2. Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica das amostras foi realizada com recurso à utilização de equipamento universal de ensaios de tração, nomeadamente, o Autograph AGS-X 10kN da marca Shimadzu, representado na Figura 3.16 (a). Foi realizado um total de quinze ensaios de tração para as

amostras de filamento extrudidas, sendo que os parâmetros de teste utilizados se encontram organizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados nos ensaios de tração.

Parâmetro	Valor	Observações
Velocidade de deslocamento [mm/min]	3,00	Esta velocidade foi determinada com a realização de um conjunto de testes. Para tal, definiu-se que a amostra deveria atingir a rutura num período aproximado de um minuto.
Diâmetro da amostra [mm]	-	O diâmetro de cada amostra difere entre si. Aquando da realização destes ensaios, realizaram-se três medições, utilizando-se para efeitos de cálculo o seu valor médio.
Comprimento da amostra [mm]	40,00	-

A definição das condições para realização dos ensaios de tração, seguiu os parâmetros da Tabela 3.2. Contudo, uma vez que foram testadas amostras com morfologia de filamento, e não os convencionais provetes, é necessário operar com especial cuidado o posicionamento da amostra no equipamento. A ligação física dos filamentos à máquina universal de ensaios de tração pode induzir tensões elevadas e resultar numa rutura prematura na região de aperto. Assim, a preparação das amostras foi realizada de acordo com a norma ASTM D3379-75 [77], por forma a diminuir este efeito e acondicionar o conjunto de amostras de filamento. A referida norma descreve que se deve utilizar uma folha de papel ou de plástico, para mitigar o desalinhamento da amostra durante o ensaio, proporcionando melhor aderência entre o filamento e as garras do equipamento.

Para implementar as recomendações da norma ASTM D3379-75 [77], foi utilizada fita adesiva para colar a amostra e a folha de papel, realizando-se um rasgo no papel de dimensão igual ao comprimento da amostra, tal como representado na Figura 3.16 (b). O papel é cortado no centro após colocação do conjunto na máquina de ensaios de tração.

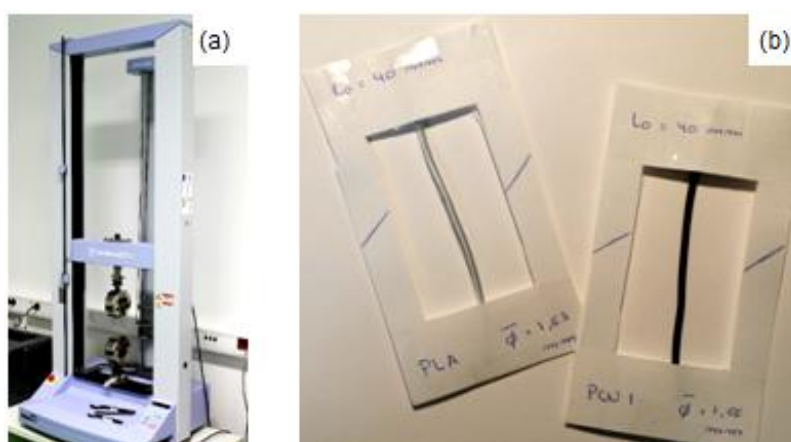


Figura 3.16: Ensaios de tração levados a cabo para caracterização mecânica do filamento (a) Autograph AGS-X 10kN da Shimadzu (b) amostra de filamento preparada para posterior amarração nas maxilas do equipamento.

A determinação das propriedades mecânicas das amostras produzidas foi realizada com base nos parâmetros de maior interesse do ponto de vista de engenharia. Com o intuito de representar as curvas de tensão-deformação (σ - ε), mediu-se experimentalmente a força aplicada à amostra (F) e a correspondente elongação (ΔL_0). A partir das curvas tensão-deformação determinou-se o módulo de elasticidade ou de Young (E), a resistência à tração (σ_{\max}), e os valores de tensão (σ) e deformação (ε) correspondentes à rutura.

A deformação (ε), dada pela equação 3.3, é representada por um valor adimensional (ou expresso na forma de percentagem) obtido pelo quociente entre a variação da distância entre os limites do comprimento da amostra (ΔL_0), e o comprimento inicial do filamento testado (L_0), ambos em milímetros (mm).

$$\varepsilon = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad [\%] \quad (3.3)$$

A tensão (σ), dada pela equação 3.4, é obtida pelo quociente entre a norma da força aplicada ao filamento (F), medida em Newton (N), e a área da secção transversal (A) do filamento testado, em milímetros quadrados (mm²).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [\text{MPa}] \quad (3.4)$$

Uma vez que ao longo deste trabalho se vão utilizar filamentos de PLA, que representam deformações relevantes mesmo para baixos valores de força aplicada, resulta que a aproximação de pequenas deformações pode não ser verificada. Neste caso, devem utilizar-se os valores de tensão e deformação (ε_r) reais, dados pelas equações 3.5 e 3.6, respetivamente.

$$\sigma_r = \sigma(1 + \varepsilon) \quad [\text{MPa}] \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_r = \ln(1 + \varepsilon) \quad [\%] \quad (3.6)$$

É importante salientar que o recurso à formulação apresentada pelas equações 3.5 e 3.6, apenas é válido até ao início da estrição, ou seja, à formação de pescoço na amostra, e que corresponde ao máximo valor de tensão medida, tal como será em seguida detalhado. A partir deste ponto, deve recorrer-se apenas aos valores de tensão e deformação σ e ε , respetivamente.

O cálculo do módulo de elasticidade ou de Young (E) corresponde à relação entre a tensão e deformação de um material, no regime de elasticidade linear de uma deformação uniaxial. Esta propriedade mecânica é calculada recorrendo à equação apresentada em 3.7, e onde σ_1 e σ_2 (em MPa) correspondem, respetivamente, aos valores de tensão para as deformações $\varepsilon_1 = 0,1\%$ e $\varepsilon_2 = 0,2\%$.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad [\text{MPa}] \quad (3.7)$$

A tensão limite de escoamento (σ_E), também conhecida como tensão de cedência, é definida como o valor de tensão necessária para se produzir uma pequena deformação plástica. Encontra-

se estabelecido que, para metais, o ponto σ_E corresponde à tensão para uma deformação $\varepsilon = 0,002$, ou seja, $\varepsilon = 0,2\%$.

O limite de resistência à tração (σ_{\max}) corresponde à tensão máxima medida na curva tensão-deformação, exprimindo-se em MPa. Esta quantidade é calculada com base na equação 3.8, onde F representa a norma da força, medida em Newton (N), e A a área da secção transversal do filamento testado, em milímetros quadrados (mm^2).

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{F}{A} \right)_{\max} \text{ [MPa]} \quad (3.8)$$

A deformação (ε_u) é definida como sendo a deformação no ponto correspondente ao máximo valor de tensão (σ_{\max}) com alongamento uniforme. As deformações que se apresentam maior do que esta, ocorrem com estricção da amostra.

À semelhança do procedimento realizado para a obtenção da tensão máxima, também a tensão de rutura (σ_{rutura}) foi calculada com base no quociente entre a tensão e a área da secção transversal do filamento, no momento em que o material atinge rutura.

Para sumariar os resultados obtidos para as diferentes amostras, foi realizada a média aritmética das quantidades determinadas desse conjunto e calculado o erro padrão associado. Para cada quantidade X determinou-se o desvio padrão (S), utilizando a equação 3.9, e onde N representa o número de observações, X o valor de uma determinada observação e \bar{X} a média aritmética dos valores obtidos.

$$S = \sqrt{\frac{\sum X^2 - N\bar{X}^2}{N - 1}} \quad (3.9)$$

Assim, para calcular o erro em cada quantidade ΔX , a expressão utilizada é representada na formulação 3.10. Deste modo, cada quantidade determinada irá ser apresentada sob a forma de $X = \bar{X} \pm \Delta X$, nas respetivas unidades.

$$\Delta X = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (3.10)$$

4. Discussão e Análise de Resultados

4.1. Índice de Fluidez

Ao longo da presente subsecção serão apresentados e analisados os valores provenientes da medição do índice de fluidez (MFI) e da densidade dos nanocompósitos formados, encontrando-se, estes, sumariados na Tabela 4.1. Em simultâneo, também os resultados dos testes de MFI, para cada amostra, serão apresentados graficamente pelas representações das Figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de MFI para condições de carga de 2,16 kg a 190°C.

Amostra	Densidade [g/cm ³]	Índice de Fluidez [g/10 min]
PLA	0,932 ± 0,003	8,943 ± 0,264
PCU1	1,086 ± 0,008	49,535 ± 0,508
PCU3	1,360 ± 0,008	61,076 ± 0,163
PCU5	1,049 ± 0,010	70,877 ± 0,079

Atendendo ao conjunto de resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível aferir-se que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA apresenta efeitos bastante evidentes na variação do índice de fluidez e densidade das amostras.

Os valores de densidade para o PLA e para as nanopartículas de cobre, sem terem sofrido qualquer tipo de manipulação, são 1,24 g/cm³ e 8,94 g/cm³, respetivamente. Deste modo, à medida que se procede à adição de nanopó de cobre na matriz polimérica, prevê-se que a densidade do compósito venha a sofrer um aumento gradual, sendo, em parte, verificado pela representação da Figura 4.1.

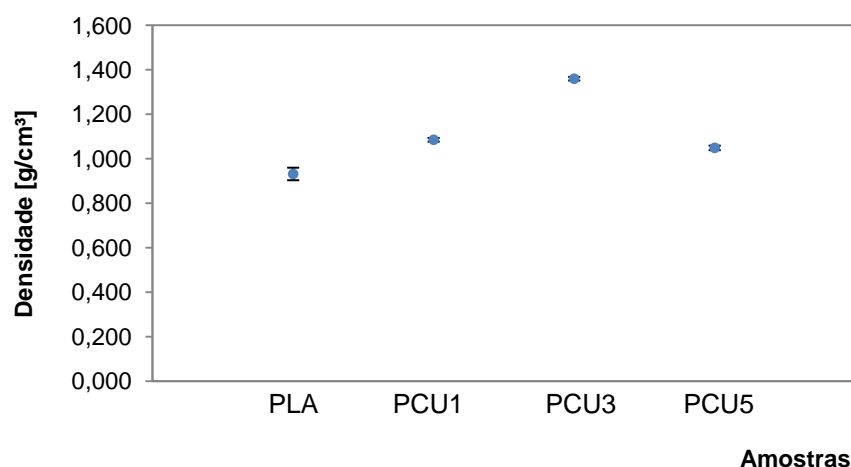


Figura 4.1: Densidade das amostras testadas no equipamento Göttfert MI-3.

Em simultâneo, com base nos valores da Tabela 4.1, seria de se esperar que o resultado para densidade da amostra de PLA virgem, $0,932 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$, se encontrasse mais próximo do anunciado pelo fabricante, algo que não se viria a verificar. Embora se encontre compreendido nos intervalos admissíveis de diversos estudos realizados [78, 79, 80], uma das possíveis razões para a obtenção destes valores de densidade, poderá estar relacionada com o seu armazenamento. É de se salientar que este PLA era mantido num recipiente que fora aberto e utilizado antes do presente procedimento experimental se ter iniciado, pelo que, as condições da sua degradação ou a quantidade de humidade absorvida eram totalmente desconhecidas.

Por outro lado, de acordo com o que seria de esperar com base no modelo de mistura de fases, e no estudo de Kersting *et al.* [81], apesar de uma possível degradação das propriedades do PLA utilizado, todos os compósitos formados apresentam um aumento na sua densidade, tal como é possível verificar pela representação da Figura 4.1. A amostra PCU1, formada pela matriz polimérica com 1,0 wt.% de cobre, apresenta um aumento de densidade para os $1,086 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ e, portanto, um acréscimo de 16,49% relativamente ao PLA virgem testado. À sua semelhança, PCU3 viria a evidenciar o maior crescimento dos três compósitos formados, revelando um aumento de 45,96% comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando um valor de densidade de $1,360 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$.

Analogamente ao anteriormente verificado, a densidade da amostra de PCU5 aumentou para valores de $1,049 \pm 0,010 \text{ g/cm}^3$, exibindo o menor crescimento dos compósitos formados, já que corresponderia apenas a uma variação de 12,59% para o polímero não processado. Por sua vez, o decréscimo de 22,86% comparativamente à amostra de PCU3, poderá relacionar-se com a problemática da oxidação do cobre, devido ao contacto com o ar durante os processos de pesagem e mistura e, portanto, com a possível formação de espaços vazios contendo ar.

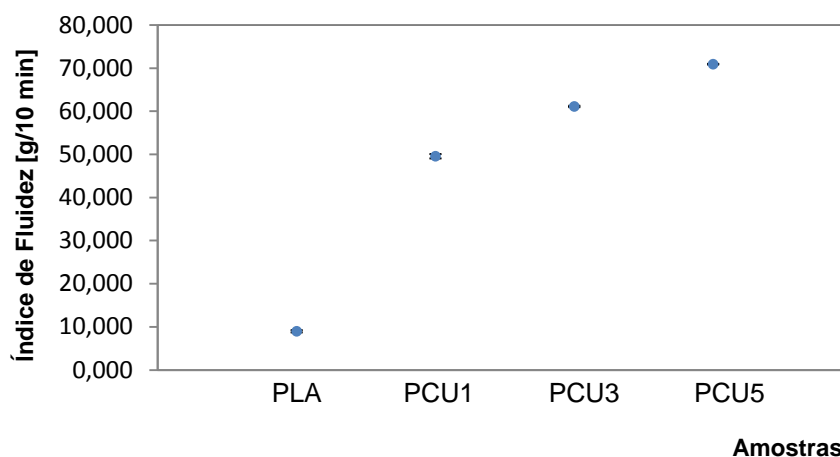


Figura 4.2: Índice de fluidez das amostras testadas no equipamento Göttfert MI-3.

Partindo para a análise dos resultados do índice de fluidez das amostras testadas, facilmente se atesta, com o auxílio da Tabela 4.1 e da representação gráfica da Figura 4.2, que este aumentou para toda a gama de concentrações mássicas de nanopartículas de cobre. A amostra de PLA virgem apresenta um índice de fluidez de $8,943 \pm 0,264 \text{ g/10 min}$ o que, apesar de se encontrar em linha com o valor exposto no estudo realizado por Han T. *et al.* [82], se verifica superior à gama de 3 a 4 g/10 min apresentado em vários meios literários para as mesmas condições de teste. Contudo, atendendo a que o valor de densidade se apresentou mais baixo do que o esperado, é possível afirmar-se que o seu índice de fluidez foi influenciado pelos mesmos parâmetros.

À semelhança do que ocorreu para os valores de densidade, todos compósitos formados apresentam um aumento do seu índice de fluidez, tal como é possível comprovar pela representação da Figura 4.2. A amostra PCU1 apresenta um aumento de índice de fluidez para os $49,535 \pm 0,508$ g/10 min e, portanto, correspondendo a 4,5 vezes o valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar um aumento de 5,8 vezes comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando um índice de fluidez de $61,076 \pm 0,163$ g/10 min.

Em concordância com o verificado para os restantes compósitos formados, o índice de fluidez de PCU5 aumentou 6,9 vezes relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $70,877 \pm 0,079$ g/10 min. Por sua vez, embora se verifique que PCU3 apresenta um crescimento de 23,30% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, apenas se verifica o aumento do índice de fluidez em 16,05% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que revela que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA não se traduz num incremento linear desta propriedade.

O aumento do índice de fluidez dos nanocompósitos formados pode ser explicado pela fratura e encurtamento da cadeia molecular do PLA, provocadas pelas tensões de corte induzidas durante o processo de mistura por fusão. Este efeito é sustentado pelo estudo apresentado por Rojas-González *et al.* [83], no qual concluíram que os valores de índice de fluidez dos polímeros aumentavam a cada etapa de processamento realizado, sugerindo que a degradação da sua estrutura molecular estaria intrinsecamente relacionada com as tensões de corte induzidas durante a extrusão. Para além deste, também a investigação de Peinado *et al.* [84] corrobora com a análise anteriormente descrita, uma vez que verificaram que o processamento de PLA e dos seus nanocompósitos em ciclos de extrusão consecutivos resultava numa diminuição da viscosidade. Estas alterações na estrutura molecular do polímero, originam uma diminuição do seu peso molecular e, conseqüentemente, um aumento do índice de fluidez.

Embora os valores de índice de fluidez atingidos sejam passíveis de aplicação em processos de fabrico por filamento fundido, estes adequam-se a técnicas de injeção em molde. Apesar de níveis de índice de fluidez mais elevados possibilitarem uma velocidade de operação superior, a temperatura mais baixa e com menor esforço por parte dos motores de extrusão, podem resultar em menor qualidade superficial e dimensional ou, no limite, inviabilizar a execução de um projeto. Como já foi reportado por inúmeras investigações [85, 86], tanto o grafeno como os nanotubos de carbono funcionam como agentes nucleantes nos termoplásticos, acelerando a sua cristalização e provocando um arrefecimento mais rápido, o que pode contrariar as consequências de os nanocompósitos possuírem índices de fluidez excessivamente elevados. No entanto, não são conhecidos estudos que identifiquem as nanopartículas de cobre como agentes de nucleação.

4.2. Condutividade Térmica

À semelhança do que foi anteriormente executado, ao longo da presente subsecção serão apresentados e analisados os valores provenientes da medição da condutividade térmica dos nanocompósitos formados, encontrando-se, estes, sumariados na Tabela 4.2. Ao mesmo tempo, também os resultados dos ensaios realizados com recurso ao Hot Disk TPS 2500, para cada amostra, serão apresentados graficamente pela representação da Figura 4.3.

Atendendo ao conjunto de resultados apresentados na Tabela 4.2, é possível aferir-se que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA apresenta efeitos bastante evidentes na variação da condutividade térmica das amostras.

Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de condutividade térmica.

Amostra	Condutividade Térmica [W/m.K]
PLA	$0,1296 \pm 0,0003$
PCU1	$0,2196 \pm 0,0002$
PCU3	$0,2240 \pm 0,0008$
PCU5	$0,2213 \pm 0,0006$

Os valores de condutividade térmica para o PLA e para o cobre metálico, sem terem sofrido qualquer tipo de manipulação, são 0,13 W/m.K e 400 W/m.K, respetivamente. Deste modo, à medida que se procede à adição de nanopó de cobre na matriz polimérica, prevê-se que a condutividade do compósito venha a sofrer um aumento gradual, sendo, em parte, verificado pela representação da Figura 4.3.

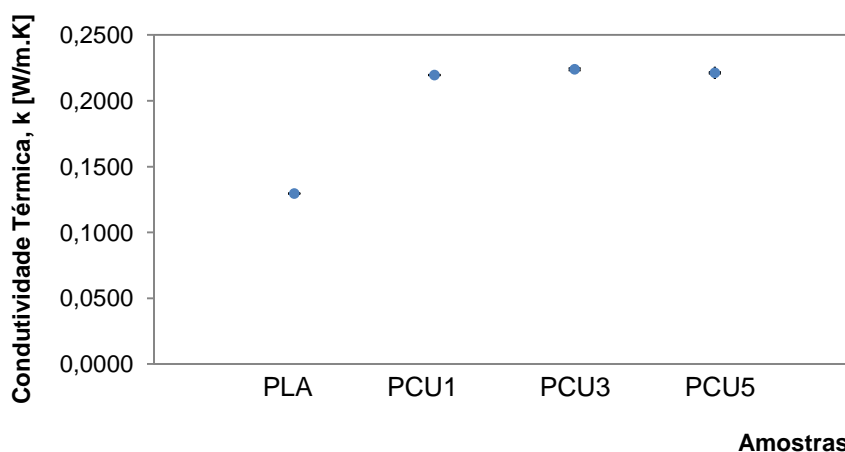


Figura 4.3: Condutividade térmica das amostras testadas no equipamento Hot Disk TPS 2500.

Atendendo aos valores apresentados na Tabela 4.2, facilmente se verifica que o resultado obtido para a condutividade térmica do PLA virgem se encontra bastante próximo do anunciado pelo fabricante, apresentando um valor de $0,1296 \pm 0,0003$ W/m.K, não se esperando, portanto, que as restantes medições realizadas sejam influenciadas por erros determinantes.

Tal como já foi anteriormente referido, com o aumento da quantidade de nanopartículas de cobre observa-se um aumento da condutividade térmica dos compósitos formados, uma vez que as nanopartículas metálicas apresentam uma condutividade muito superior que a apresentada pelas do PLA. A amostra PCU1 apresenta um aumento de condutividade térmica para os $0,2196 \pm 0,0002$ W/m.K e, portanto, correspondendo a um aumento de 69,44% comparativamente ao valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar um aumento de 72,84% relativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando uma condutividade térmica de $0,2240 \pm 0,0008$ W/m.K.

Em conformidade com o esperado para os compósitos formados, a condutividade térmica de PCU5 aumentou 70,76% relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $0,2213 \pm 0,0006$ W/m.K. Por sua vez, embora se verifique que PCU3 apresenta um crescimento de 2,00% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, observa-se

uma diminuição do valor de condutividade térmica em 1,21% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que revela que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA não se traduz, necessariamente, num incremento desta propriedade.

Com base na teoria do potencial, Maxwell obteve uma relação simples para a condutividade de um meio homogéneo com esferas homogéneas aleatoriamente distribuídas e sem ocorrência de interações entre si [87]. Esta relação é ilustrada pela equação 4.1.

$$k_e = k_p \frac{k_m + 2 \cdot k_p + 2 \cdot \phi \cdot (k_m - k_p)}{k_m + 2 \cdot k_p - \phi \cdot (k_m - k_p)} \quad [\text{W/m.K}] \quad (4.1)$$

Onde k_e , k_p e k_m são, respetivamente, as condutividades térmicas do compósito (polímero preenchido com partículas metálicas), da fase contínua (polímero), e da fase discreta (partículas metálicas). Este modelo prevê, com alguma segurança, as condutividades térmicas efetivas para baixas concentrações de material aditivo enquanto, no caso de concentrações elevadas de aditivo, as partículas começam a entrar em contacto entre si e formam cadeias condutoras no sentido do fluxo de calor, de modo que este modelo subestima o valor da condutividade térmica nesta região.

Esta teoria antecipa que uma maior percentagem de cobre levaria a uma maior condutividade térmica do compósito formado, o que se verifica para as amostras de PCU1 e PCU3. Contudo, dado que esta teoria apenas se apresenta válida para baixos valores de concentração de nanopartículas de cobre, quando a aditivação é feita em percentagens muito elevadas ela não é verificada e, por isso, observa-se uma estagnação para as percentagens mais elevadas [88].

4.3. Microscopia Eletrónica

Ao longo da presente subsecção serão apresentados e analisados os resultados provenientes da etapa de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microanálise elementar (EDS). Contudo, contrariamente ao que tem vindo a ser apresentado ao longo das subsecções anteriores, esta metodologia apenas permite a realização de uma análise qualitativa, quanto à composição e distribuição dos vários elementos constituintes das amostras formadas.

Apesar de não apresentar influência sobre as observações realizadas e, portanto, na análise dos resultados observados para a etapa de microscopia eletrónica, aquando da preparação dos pequenos fragmentos de amostra, esta não foi protegida com recurso a nenhum filme de carbono. A utilização deste tipo de agente de revestimento permite proteger a superfície dos materiais, neste caso, dos compósitos poliméricos formados, da energia de incidência do feixe de eletrões. Posto isto, verificou-se que o compósito apresentava uma fusão parcial à medida que se realizava uma magnificação numa determinada área ou ponto específico da superfície da amostra, o que revela uma limitação desta análise do ponto de vista da ampliação passível de ser realizada, tal como será comprovado pelas representações das Figuras 4.4, 4.5 e 4.7 (a) e (b).

Observando a representação da Figura 4.4, correspondendo a uma micrografia SEM da amostra de PLA virgem formada, é possível verificar que não existe evidência de incorporação de qualquer tipo de nanopartículas de cobre ou contaminantes provenientes do processo de extrusão do filamento. A superfície de fratura ilustrada nesta representação exibe a presença de zonas lisas, indicando a fragilidade característica deste polímero, e regiões com fibrilas poliméricas muito finas e longas que, por sua vez, poderão ter origem num mecanismo de fratura plástico, permitindo

a cedência do material e a sua formação. Estes vestígios sobre a superfície de rutura do PLA são observados porque estas fibrilas se quebram e depositam sobre a mesma, aparecendo, por vezes, interlaçadas, tal como destacado pelas setas brancas presentes na Figura 4.4.

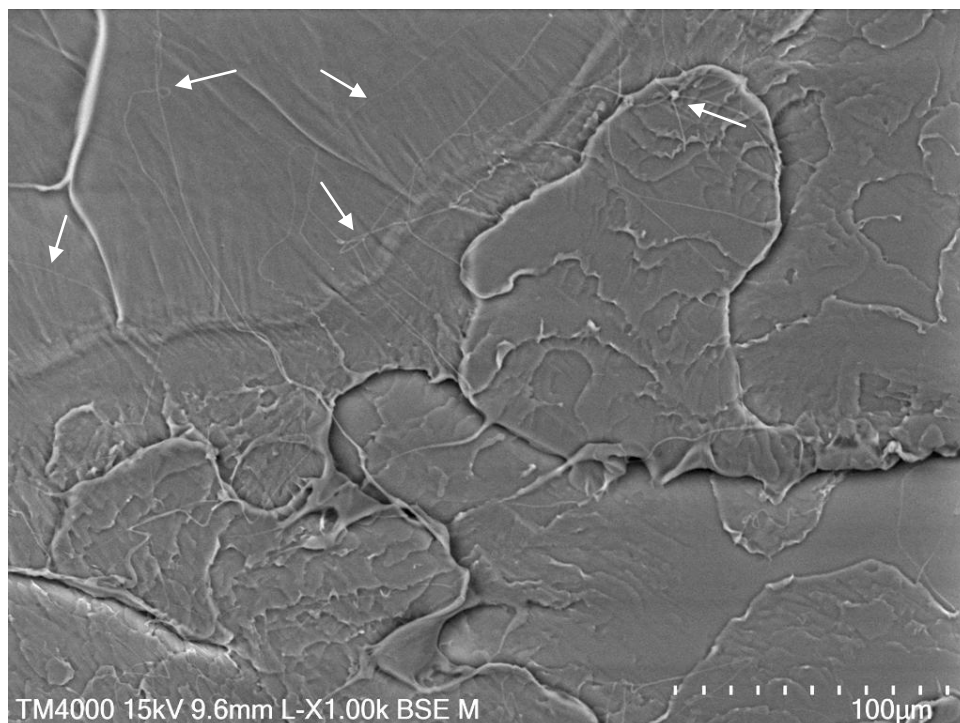


Figura 4.4: Micrografia SEM de uma amostra de PLA processado através de extrusão.

À semelhança do que foi observado na micrografia realizada para a amostra de polímero não aditivado, o compósito PCU1 formado apresenta presença de fibrilas poliméricas. Contudo, uma das questões mais evidentes corresponde à incorporação de nanopartículas metálicas que são representados por pontos de cor branca, tal como é possível verificar pela Figura 4.5 (a) e (b), e por pequenas estruturas em forma de aglomerado de nanopartículas metálicas com tamanho entre os 20 μm e os 250 nm, sendo a dimensão máxima registada de partículas de 100 nm.

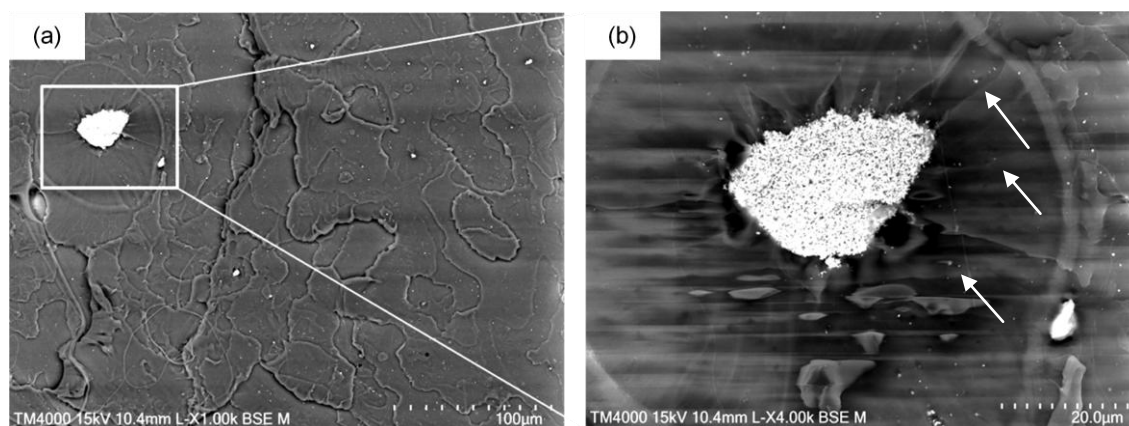


Figura 4.5: Micrografia SEM da amostra PCU1 (a) imagem geral da observação da amostra (b) ampliação da zona delimitada anteriormente.

Tal como já foi anteriormente referido, atendendo à observação da Figura 4.5 (b), é possível observar um aglomerado de nanopartículas de cobre de dimensões micrométricas e pontos brancos, assinalados com setas, que são atribuídos a aglomerados de nanopartículas de dimensão nanométrica. Todavia, a identificação química destes elementos é sustentada pelas representações da Figura 4.6 (a) e (b), correspondendo à microanálise elementar da amostra de PCU1. É de se salientar que esta observação foi realizada em dois locais da amostra, revelando que as zonas sem pontos brancos apresentam uma ausência de nanopartículas de cobre e, portanto, uma composição idêntica à do PLA virgem, enquanto o EDS das partículas brancas evidencia a presença de cobre.

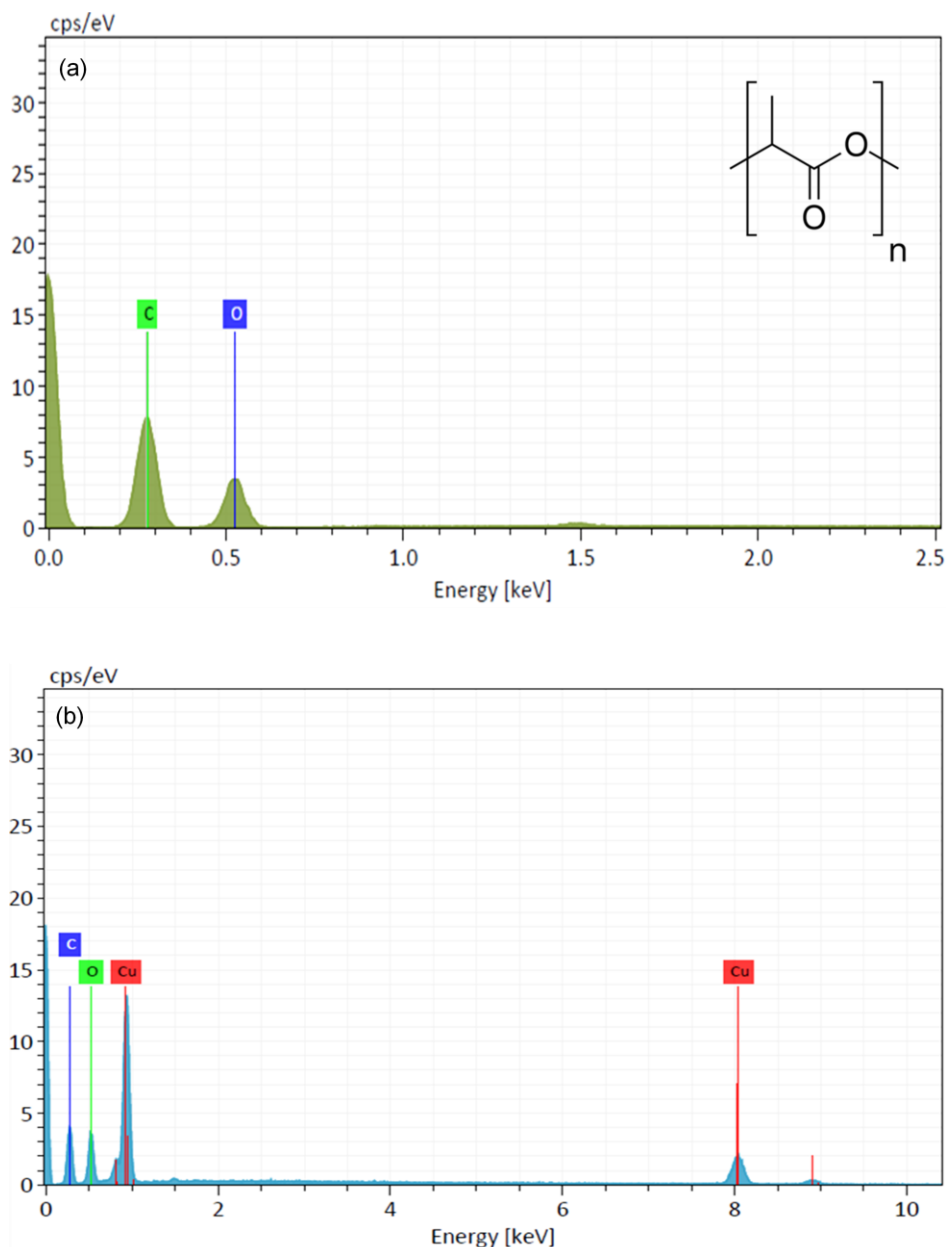


Figura 4.6: Micrografia SEM da amostra PCU1 (a) EDS de uma região onde não existem nanopartículas de cobre. A estrutura do PLA foi introduzida para efeitos de comparação (b) EDS de uma região onde se verifica presença de nanopartículas de cobre. O EDS sobre as partículas brancas evidencia a presença de cobre.

Em concordância com o observado nas micrografias SEM do polímero virgem e do compósito de menor concentração mássica de nanopó de cobre, PCU1, as representações da Figura 4.7 (a) e (b), correspondentes aos compósitos de PCU3 e PCU5, exibem uma distribuição elementar bastante idêntica à das primeiras amostras. Assim, genericamente, a microanálise elementar comprova que os pontos brancos possuem uma composição química compatível com as nanopartículas de cobre incorporadas no polímero. Por outro lado, a distribuição destas é, maioritariamente, identificada pela presença de aglomerados, o que se poderá relacionar com a oxidação deste elemento antes do processo de mistura.

Com base nas Figuras 4.6 e 4.7 (c), é possível verificar a presença constante de carbono (C) e oxigénio (O) na composição química dos compósitos formados, o que seria de se esperar uma vez que são os principais constituintes da cadeia polimérica de PLA. Apesar de se verificar a presença de pequenos traços de alumínio (Al), não se considerou que este componente constituísse um fator de contaminação, uma vez que apresenta valores de energia bastante baixos quando comparados com os dos elementos químicos que constituem os vários compósitos.

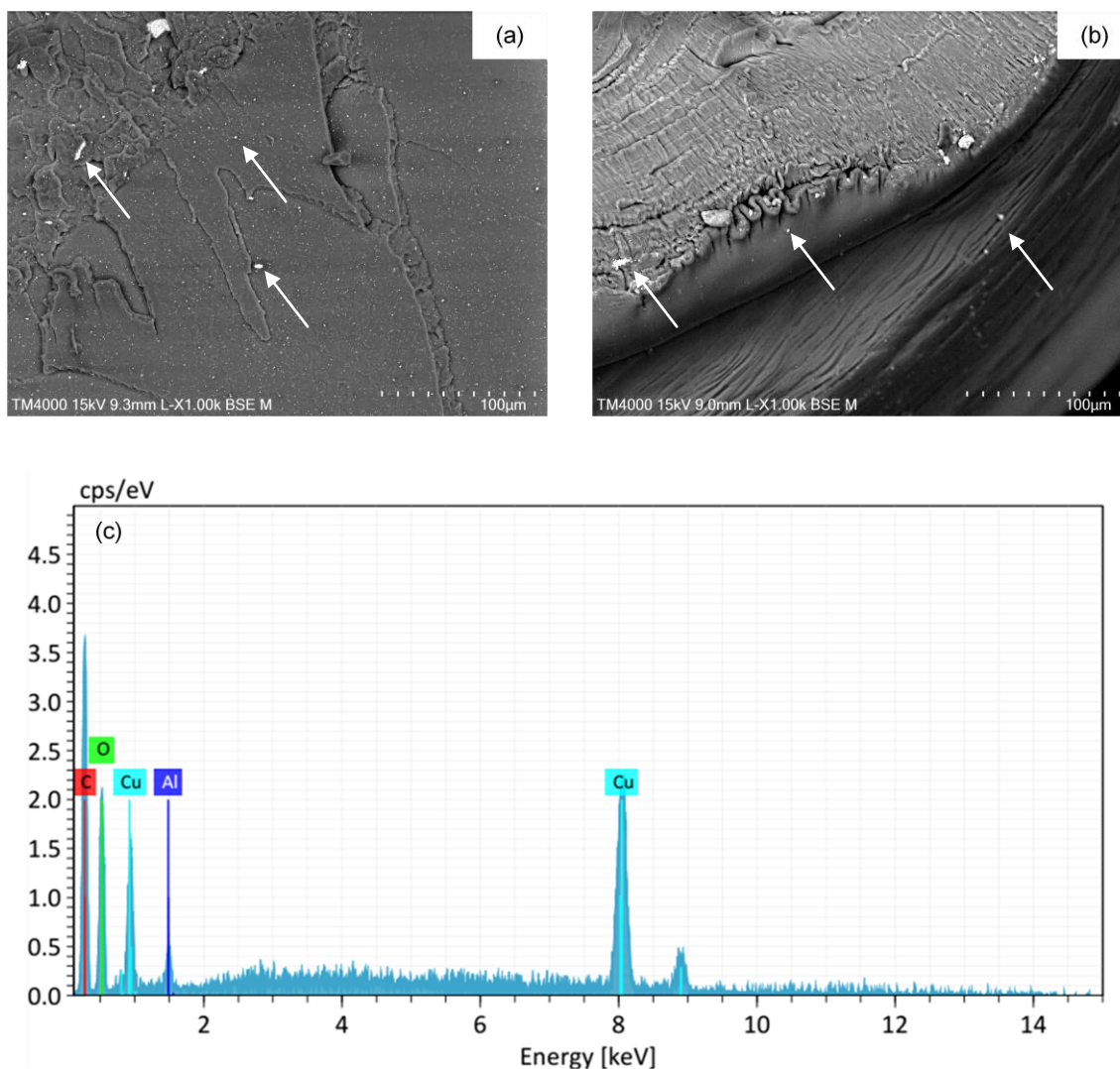


Figura 4.7: Micrografia SEM da amostra (a) PCU3 (b) PCU5. Os pontos brancos assinalados com seta são atribuídos a aglomerados de nanopartículas de cobre de dimensão nanométrica. (c) EDS representativo da amostra PCU3. Para a amostra de PCU5 o resultado é bastante semelhante.

4.4. Caracterização Mecânica

Ao longo da presente subsecção serão apresentados e analisados os resultados provenientes da caracterização mecânica dos nanocompósitos formados, encontrando-se, estes, sumariados na Tabela 4.3. Em simultâneo, também os valores médios, com os respetivos erros, para o Módulo de Young (E), tensão (σ_y) e deformação (ϵ_y) de cedência, resistência à tração (σ_e) e tensão (σ_u) e deformação (ϵ_u) de rutura, para cada uma das amostras, serão apresentados graficamente pelas representações das Figuras 4.8 a 4.15.

Para as quatro amostras definidas foi realizado um total de 60 ensaios de tração, sendo que, para cada uma destas se executaram 15 ensaios e, deste conjunto, foram selecionados 8 em que a rutura não se tivesse apresentado na maxila do equipamento. Por outro lado, dos 8 ensaios selecionados por amostra, foram ainda descartados todos os que apresentavam a ocorrência de evidente escorregamento. Na Figura 4.8 de seguida apresentada, representa-se uma curva ilustrativa dos resultados experimentais obtidos, como detalhado no procedimento experimental.

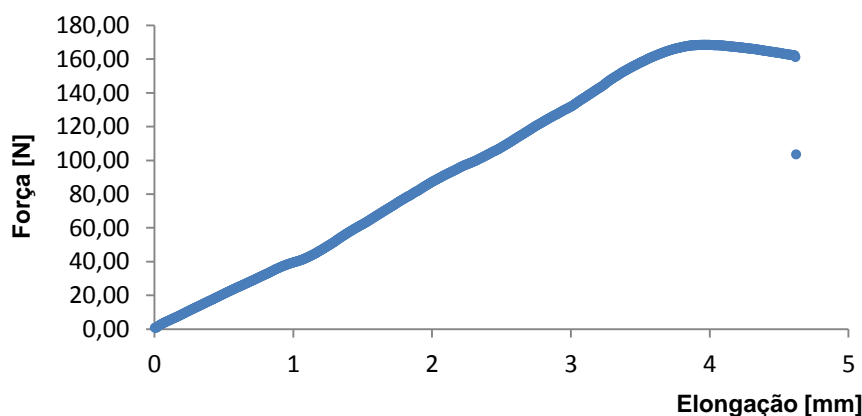


Figura 4.8: Representação da curva força-elongação obtida experimentalmente para uma amostra ilustrativa de PLA virgem.

A partir destes resultados, procedeu-se ao cálculo da curva tensão-deformação, obtendo-se a representação da Figura 4.9 a partir dos resultados representados na Figura 4.8.

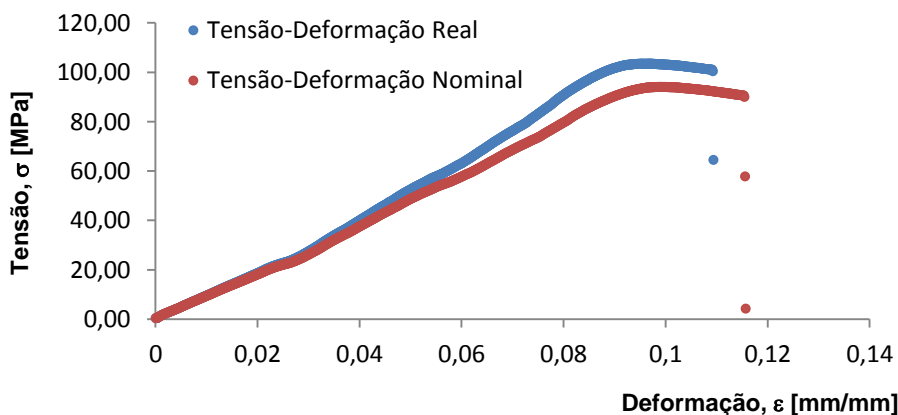


Figura 4.9: Representação da curva tensão-deformação para uma amostra ilustrativa de PLA virgem.

Tal como já foi referido no procedimento experimental, o cálculo do módulo de elasticidade ou de Young (E) corresponde à relação entre a tensão e deformação de um material, no regime linear de elasticidade de uma deformação uniaxial. Assim, é possível proceder-se a uma ilustração dos valores médios obtidos, com os respetivos erros, tal como representado na Figura 4.10.

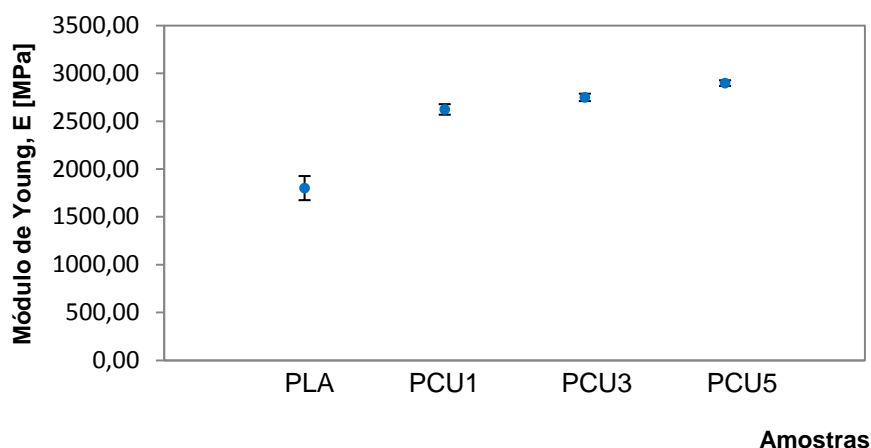


Figura 4.10: Módulo de Young das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

Com base na representação gráfica da Figura 4.10 anteriormente apresentada, para o módulo de Young resultante do tratamento de dados provenientes dos ensaios de tração realizados, verificou-se que o filamento de PLA virgem se apresenta como sendo o menor valor de todas as amostras formadas, correspondendo este a $1799,83 \pm 125,93$ MPa.

Em simultâneo, verifica-se que a adição de cobre na matriz polimérica leva ao aumento do valor desta propriedade, sendo, contudo, menos notória à medida que essa quantidade aumenta, tornando-se quase estável para os três compósitos formados. Assim, para o compósito PCU1 e, portanto, para a amostra contendo 1,0 wt.% de cobre na matriz polimérica de PLA, o módulo de Young obtido corresponde a um valor de $2621,94 \pm 54,89$ MPa, o que revela um aumento de 45,68% relativamente à amostra de PLA puro.

Apesar de se ter verificado um incremento bastante considerável para a amostra com menor quantidade de aditivo, relativamente ao PLA puro, o compósito formado pela incorporação de 3,0 wt.% de cobre na matriz polimérica de PLA, PCU3, revelou que o seu valor viria a aumentar para $2747,63 \pm 38,60$ MPa. Embora constitua um crescimento de 52,66% relativamente à amostra de PLA virgem, apenas revela uma variação de 4,79% relativamente à amostra PCU1.

À semelhança do que ocorreu para a amostra anteriormente analisada, também PCU5 verificou um aumento na ordem dos 60,93% relativamente à amostra de PLA não aditivado, passando a apresentar um módulo de Young de $2896,51 \pm 29,75$ MPa, o que se revela uma variação bastante significativa. Contudo, realizando uma comparação com o compósito PCU3, apenas se verificou um aumento de 5,42% relativamente ao valor por si apresentado, de onde facilmente se conclui que a adição de nanopó e, portanto, de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA, não revela um aumento linear do módulo de Young.

Atendendo ao conjunto de definições apresentadas no procedimento experimental, a tensão (σ) é calculada pelo quociente entre a norma da força aplicada no filamento e a área da sua secção transversal. Ao mesmo tempo, a deformação (ϵ) é obtida pelo quociente entre a variação da distância entre os limites do comprimento da amostra e o comprimento inicial do filamento testado. Por outro lado, uma vez que ao longo do procedimento experimental se testou um conjunto de

filamentos à base de PLA, que representam deformações relevantes mesmo para baixos valores de força aplicada, resulta que a aproximação de pequenas deformações pode não ser verificada, pelo que se utilizaram os valores de tensão e deformação reais para a análise de resultados, até ao início da estricção.

Analogamente ao que foi realizado para o módulo de Young (E), também os resultados da tensão (σ_y) e deformação (ε_y) de cedência serão organizados na Tabela 4.3 e representados nas Figuras 4.11 e 4.12, respetivamente.

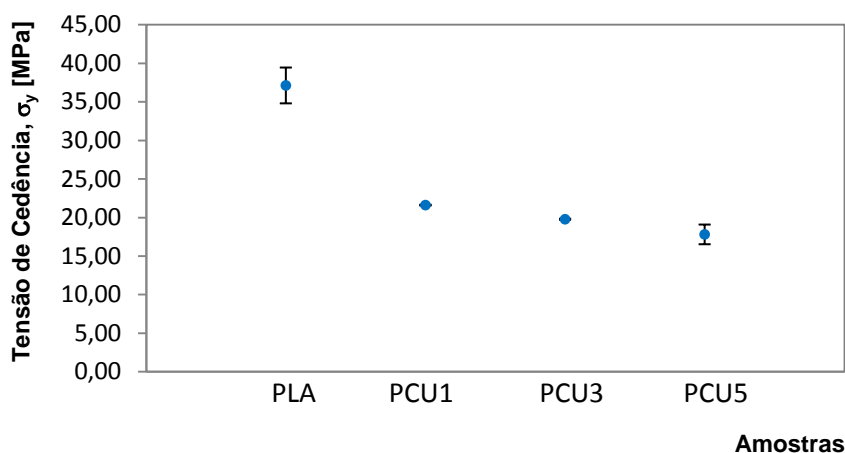


Figura 4.11: Tensão de cedência das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

O valor de tensão de cedência calculado para a amostra de PLA não aditivado é de $37,11 \pm 2,32$ MPa. Deste modo, à medida que se procede à adição de nanopó de cobre na matriz polimérica, verifica-se que a tensão de cedência do compósito vem a sofrer uma diminuição gradual, sendo, contudo, menos notória à medida que essa quantidade aumenta, tornando-se idêntica para os três compósitos formados, tal como se verifica pela representação da Figura 4.11.

A amostra PCU1 apresenta uma diminuição do seu valor de tensão de cedência para os $21,60 \pm 0,06$ MPa e, portanto, correspondendo a um decréscimo de 41,81% relativamente ao valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar uma redução desta propriedade de 46,75%, comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando uma tensão de cedência de $19,76 \pm 0,07$ MPa.

Em concordância com o verificado para os restantes compósitos formados, o valor de tensão de cedência de PCU5 diminuiu 52,04% relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $17,80 \pm 1,28$ MPa. Por sua vez, embora se averigue que PCU3 apresenta um decréscimo de 8,48% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, verifica-se a diminuição da tensão de cedência em 9,95% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que revela que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA se traduz em um enfraquecimento desta propriedade.

Partindo para a análise dos resultados da deformação de cedência das amostras ensaiadas, facilmente se atesta, com o auxílio da representação gráfica da Figura 4.12, que esta diminuiu para toda a gama de concentrações mássicas de nanopartículas de cobre. A amostra de PLA virgem apresenta uma deformação de cedência de $2,43 \pm 0,12\%$. Embora a adição de cobre na matriz polimérica provoque uma diminuição do valor desta propriedade, este efeito apenas se evidencia mais notório para o compósito PCU1, já que se apresenta equivalente para as três misturas formadas.

Assim, para o compósito PCU1 e, portanto, para a amostra contendo a menor concentração mássica de cobre para os compósitos formados, a deformação de cedência obtida corresponde a um valor de $1,02 \pm 0,04$ %, o que revela uma diminuição de 57,77% relativamente à amostra de polímero não aditivado.

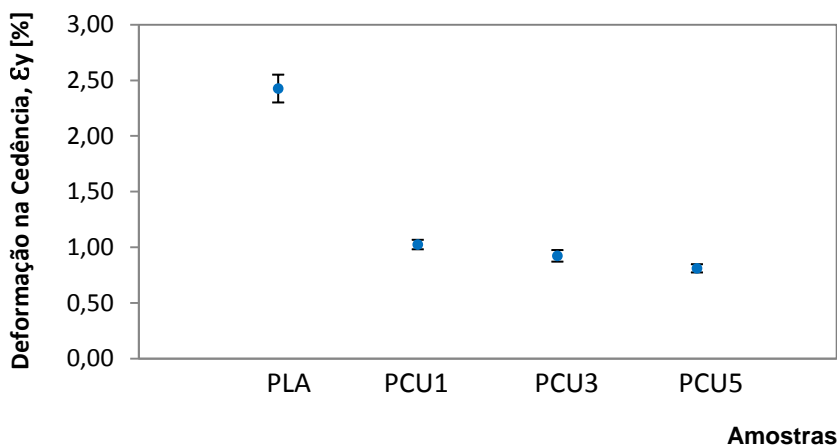


Figura 4.12: Deformação de cedência das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

Apesar de se ter verificado uma variação bastante considerável para a amostra com menor quantidade de aditivo, relativamente ao PLA virgem, o compósito formado pela incorporação de 3,0 wt.% de cobre na matriz polimérica de PLA, PCU3, revelou que o seu valor viria a diminuir para $0,92 \pm 0,05$ %. Embora constitua uma redução da deformação de cedência de 61,95% relativamente à amostra de PLA virgem, apenas revela um decréscimo de 9,90% relativamente à amostra PCU1.

Analogamente ao verificado para a amostra anteriormente analisada, também PCU5 exibiu um decréscimo ordem dos 66,58% relativamente à amostra de PLA não aditivado, passando a apresentar uma deformação de cedência de $0,81 \pm 0,04$ %, o que se revela uma variação bastante significativa. Contudo, realizando uma comparação com o compósito PCU3, verificou-se uma diminuição de 12,15% relativamente ao valor por si apresentado, de onde facilmente se conclui que a adição de nanopartículas de cobre na matriz polimérica, tal como anteriormente referido, se traduzem numa diminuição da deformação de cedência, efeito que se assemelha ao verificado para o valor de tensão de cedência.

À semelhança do que foi realizado para as propriedades anteriormente analisadas, o limite de resistência à tração (σ_e) obteve-se através da curva tensão-deformação real e corresponde ao valor de tensão máxima medido, tal como descrito no procedimento experimental. Os valores médios obtidos para cada uma das amostras, com os respetivos erros, encontram-se ilustrados na representação da Figura 4.13 da página seguinte.

Atendendo à metodologia de quantificação desta propriedade, o valor de resistência à tração determinado para a amostra de PLA não aditivado é de $81,28 \pm 2,72$ MPa. Contrariamente ao que se verificou para as restantes propriedades, a adição de nanopartículas de cobre na matriz polimérica não revela um aumento ou redução generalizada da mesma. Embora os valores de resistência à tração obtidos se apresentem inferiores para toda a gama de concentrações de nanopartículas de cobre, esta tende a decrescer numa maior percentagem para a amostra de PCU1, voltando a aumentar gradualmente e a apresentar-se idêntica para os compósitos de PCU3 e PCU5, o que poderá revelar uma possível estagnação da sua variação.

A amostra PCU1 apresenta uma diminuição do seu valor de resistência à tração para os $62,77 \pm 0,03$ MPa e, portanto, correspondendo a um decréscimo de 22,77% relativamente ao valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar uma redução desta propriedade de 16,15%, comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando uma tensão de máxima de $67,86 \pm 0,03$ MPa.

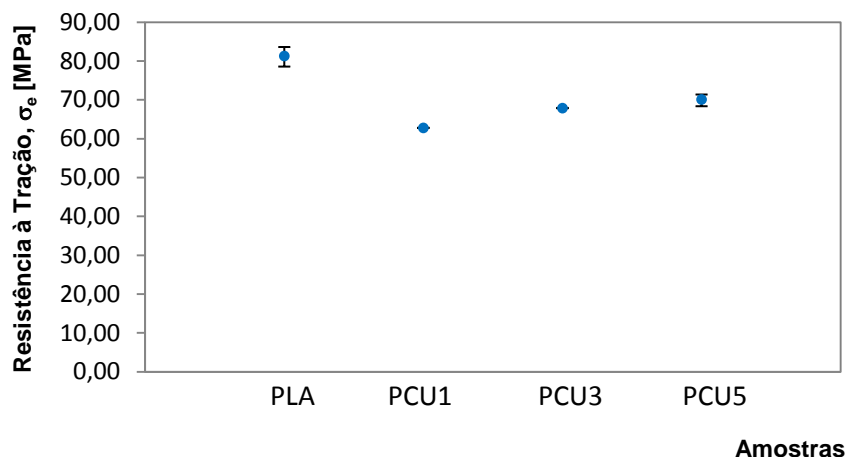


Figura 4.13: Resistência à tração das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

Em concordância com o verificado para os restantes compósitos formados, o valor de resistência à tração de PCU5 diminuiu 13,76% relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $70,09 \pm 1,74$ MPa. Por sua vez, embora se averigue que PCU3 apresenta um aumento de 8,10% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, apenas se verifica o crescimento da resistência à tração em 3,29% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que poderá revelar que, apesar de ter ocorrido um pequeno enfraquecimento desta propriedade, a possível continuidade de incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA se traduz na estagnação da sua variação, tal como anteriormente referido.

Terminada a análise de propriedades com recurso a valores de tensões e deformações reais e, portanto, até ao ponto onde ocorre a estricção das amostras, é altura de verificar o efeito da incorporação de nanopartículas de cobre sobre a tensão de rutura dos compósitos formados, encontrando-se o seu valor representado na Figura 4.14.

O valor de tensão de rutura calculado para a amostra de PLA não aditivado é de $63,79 \pm 3,05$ MPa. Deste modo, à medida que se procede à adição de nanopó de cobre na matriz polimérica, verifica-se que a tensão de rutura do compósito vem a sofrer uma diminuição, sendo, contudo, menos notória à medida que essa quantidade aumenta, tornando-se idêntica para os três compósitos formados, tal como se verifica pela representação da Figura 4.14.

A amostra PCU1 apresenta uma diminuição do seu valor de tensão de rutura para os $35,09 \pm 2,65$ MPa e, portanto, correspondendo a um decréscimo de 44,99% relativamente ao valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar uma redução desta propriedade de 44,37%, comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando uma tensão de rutura de $35,49 \pm 2,08$ MPa.

Em concordância com o verificado para os restantes compósitos formados, o valor de tensão de rutura de PCU5 diminuiu 42,18% relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $36,89 \pm 2,11$ MPa. Por sua vez, embora se averigue que PCU3 apresenta um aumento de 1,13% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, verifica-se o

aumento da tensão de rutura em 3,94% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que revela que, apesar de ter ocorrido um enfraquecimento desta propriedade, seguido de um ligeiro aumento da mesma, a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA se traduz em uma estabilização da tensão de rutura para gamas de valores mais baixas.

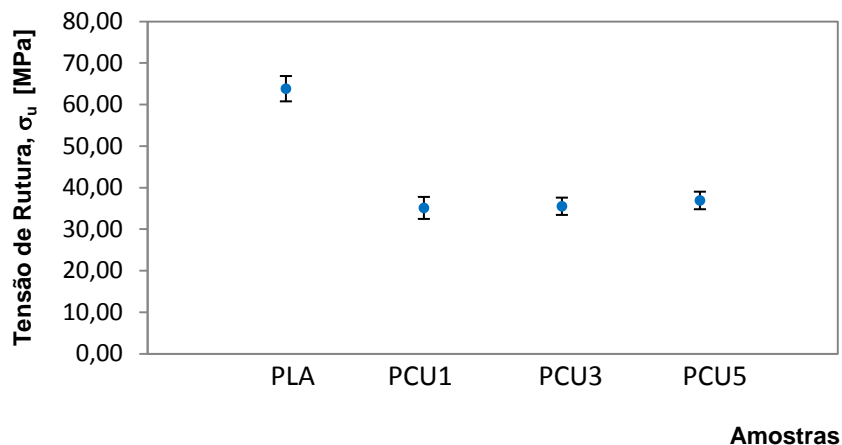


Figura 4.14: Tensão de rutura das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

Partindo para a análise dos resultados da deformação de rutura das amostras ensaiadas, facilmente se atesta, com o auxílio da representação gráfica da Figura 4.15, que esta diminuiu para toda a gama de concentrações mássicas de nanopartículas de cobre. A amostra de PLA virgem apresenta uma deformação de rutura de $9,59 \pm 0,46\%$. Embora a adição de cobre na matriz polimérica provoque uma diminuição do valor desta propriedade, este efeito apenas se evidencia mais notório para o compósito PCU1, já que se verifica um pequeno crescimento para a mistura PCU5.

Assim, para o compósito PCU1 e, portanto, para a amostra contendo a menor concentração mássica de cobre para os compósitos formados, a deformação de rutura obtida corresponde a um valor de $4,89 \pm 0,26 \%$, o que revela uma diminuição de 49,03% relativamente à amostra de polímero não aditivado.

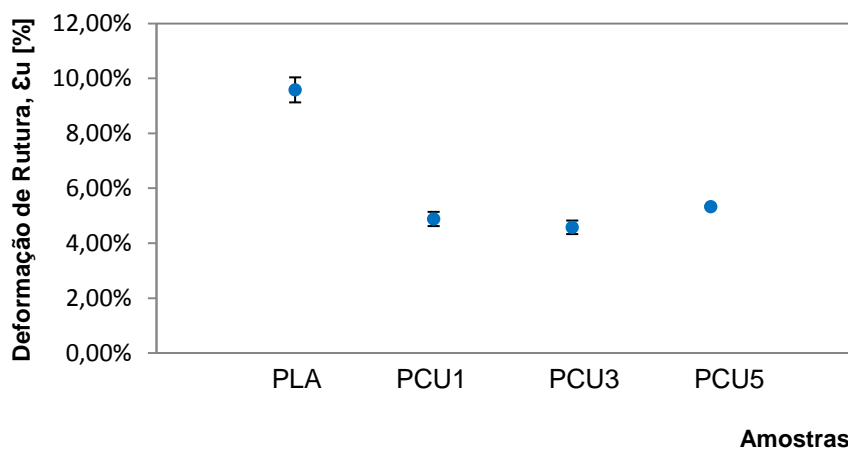


Figura 4.15: Deformação de rutura das amostras testadas no equipamento AGS-X 10kN.

Apesar de se ter verificado uma variação bastante considerável para a amostra com menor quantidade de aditivo, relativamente ao PLA virgem, o compósito formado pela incorporação de 3,0 wt.% de cobre na matriz polimérica de PLA, PCU3, revelou que o seu valor viria a diminuir para $4,58 \pm 0,25$ %. Embora constitua uma redução da deformação de rutura de 52,20% relativamente à amostra de PLA virgem, apenas revela um decréscimo de 6,22% relativamente à amostra PCU1.

Contrariamente ao verificado para a amostra anteriormente analisada, PCU5 apenas exibiu um decréscimo na ordem dos 44,37% relativamente à amostra de PLA não aditivado, passando a apresentar uma deformação de rutura de $5,33 \pm 0,03$ %, o que se revela, ainda assim, uma variação bastante significativa. Contudo, realizando uma comparação com o compósito PCU3, verificou-se um crescimento de 16,38% relativamente ao valor por si apresentado, o que se encontrará, possivelmente, associado a uma falta de homogeneização das nanopartículas nos compósitos formados e, portanto, a uma menor concentração mássica de cobre do que a inicialmente definida.

Os resultados para as propriedades mecânicas dos filamentos dos compósitos formados e ensaiados, encontram-se sintetizados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados dos ensaios de tração às amostras de filamento.

Quantidade	Módulo de Young	Tensão de Cedência	Deformação de Cedência	Resistência à Tração	Tensão de Rutura	Deformação de Rutura	
Símbolo	E	σ_y	ε_y	σ_e	σ_u	ε_u	
Unidade	MPa	MPa	%	MPa	MPa	%	
Amostras	PLA	1799,83 ± 125,93	37,11 ± 2,32	2,43 ± 0,12	81,28 ± 2,72	63,79 ± 3,05	9,59 ± 0,46
	PCU1	2621,94 ± 54,89	21,60 ± 0,06	1,02 ± 0,04	62,77 ± 0,03	35,09 ± 2,65	4,89 ± 0,26
	PCU3	2747,63 ± 38,60	19,76 ± 0,07	0,92 ± 0,05	67,86 ± 0,03	35,49 ± 2,08	4,58 ± 0,25
	PCU5	2896,51 ± 29,75	17,80 ± 1,28	0,81 ± 0,04	70,09 ± 1,74	36,89 ± 2,11	5,33 ± 0,03

O PLA puro apresenta uma resistência à tração de $81,28 \pm 2,72$ MPa e tensão de rutura de $63,79 \pm 3,05$ MPa. Os valores de resistência à tração e tensão de rutura foram comparados com os dos compósitos de PLA com concentrações mássicas de cobre de 1% 3% e 5%. Com a maior quantidade de massa de cobre incorporada e, portanto, para PCU5 (contendo 5,0 wt.% de cobre na matriz polimérica de PLA), a resistência à tração e a tensão de rutura foram reduzidas em 13,76% e 44,37%, respetivamente, quando comparadas com o valor exibido pelo polímero virgem. Por sua vez, o decréscimo de estas propriedades pode apresentar-se como resultado de uma degradação parcial do PLA, efeito que viria a ser confirmado pelos resultados de MFI. Para além desta questão, a diminuição da resistência à tração pode encontrar-se diretamente relacionada com a insuficiência de adesão entre os materiais, isto é, na interface entre o polímero e as nanopartículas de cobre. Apesar de estes compósitos apresentarem um conjunto de propriedades de resistência fragilizadas, os seus valores finais apresentam capacidade suficiente para aplicação a uma ampla gama de novos materiais.

Alterações bastante mais evidentes foram observadas para o alongamento na rutura, uma vez que, o aumento da percentagem de massa de nanopartículas de cobre no compósito levou a uma diminuição do seu resultado percentual, provocando uma redução deste parâmetro do valor original de 9,59% para 5,33%, correspondendo ao compósito PCU5. Em simultâneo, tal situação é frequentemente observada em aditivação de polímeros e formação de compósitos com cargas deste tipo e dimensão. Contudo, e de um ponto de vista genérico, a introdução de nanopartículas em matrizes poliméricas apresenta tendência para endurecer o material e as macromoléculas, limitando a possibilidade de orientação do polímero com nanopartículas comparativamente ao PLA virgem. Por sua vez, a pouca distorção do material pode ser vantajosa em algumas aplicações, tal como é o caso da produção de embalagens rígidas por injeção em molde.

Torna-se relevante proceder a uma pequena comparação dos resultados obtidos com os da aditivação de PLA com nanotubos de carbono [89]. Com base no estudo apresentado por esta fonte bibliográfica, observou-se que o módulo de elasticidade diminuía com o aumento da concentração de nanotubos de carbono na matriz polimérica. Contudo, não foram observadas relações lineares entre a variação das concentrações de nanotubos e a variação das propriedades mecânicas em relação ao polímero virgem. Nos resultados apresentados neste trabalho, mediu-se um aumento do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de nanopó de cobre.

Por outro lado, estes resultados podem ser interpretados à luz dos efeitos que a incorporação das nanopartículas introduziu no PLA virgem. A dimensão das partículas de aditivação encontram-se no centro do efeito “nanométrico” das propriedades mecânicas dos nanocompósitos mas, intrinsecamente ligado ao tamanho destas, encontra-se a morfologia do nanoaditivo. No geral, podemos considerar que o tamanho e a forma do aditivo ditam duas importantes contribuições para as propriedades gerais dos nanocompósitos poliméricos: i) Relação superfície/volume de aditivo e ii) Exclusão de interações volúmicas.

A relação superfície/volume do aditivo é a motivação primária para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, já que este rácio indica a quantidade de material na região de contacto interfacial comparada com o material base no compósito. De entre as várias razões para a sua importância, a região interfacial controla novos arranjos estruturais, à escala molecular, e é responsável pela transferência eficiente de tensões através dos componentes do compósito. Portanto, a maximização da quantidade de regiões interfaciais maximiza o potencial de definição de novas propriedades materiais. Para partículas esféricas com raio r , o rácio entre a superfície e o volume de aditivo é dado pela equação:

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{4\pi \cdot r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} \quad (4.2)$$

Esta relação demonstra que a área de superfície disponível (A_s) por volume (V_s) de aditivo aumenta à medida que o raio das esferas diminui. A magnitude de variação da propriedade ou controlo com base na região interfacial é ditada pela quantidade de área interfacial total no interior de um nanocompósito. Num nanocompósito com fração volúmica de aditivação ϕ , tal que:

$$\frac{A_{i,total}}{V_{total}} = \frac{3 \cdot \phi}{r} \quad (4.3)$$

Esta relação apresenta duas implicações importantes. Primeiro, se ϕ for mantido constante, a diminuição do raio das partículas de aditivo aumenta a área total de superfície disponível para interações interfaciais. Se assumirmos que num nanocompósito polimérico linear as tensões são

transferidas através adsorção de segmentos da cadeia na interface do aditivo, então cada interação cadeia/aditivo irá ocupar uma dada área interfacial. Pelo que se poderá concluir que o aumento da área interfacial disponível aumenta a quantidade de interações cadeia/aditivo, aumentando a eficiência da transferência de tensões entre o aditivo e a matriz polimérica. Para além disso, esta relação demonstra que dois compósitos com áreas interfaciais idênticas podem ser fabricadas com diferentes dimensões de partículas de aditivo, se ϕ for controlado independentemente. Esta abordagem pode ajudar na dissociação de efeitos do tamanho de outros mecanismos relacionados com o efeito “nanométrico” [90, 91, 92].

Na chamada mistura física de nanopartículas e polímeros, as moléculas são sintetizadas antes da interação com nanopós então combinados por mistura ou mistura de soluções de diluição. Em mistura por fusão, é amplamente conhecido que a dispersão de nanocargas é difícil, pelo que os componentes se apresentam muitas vezes agregados ou coalescentes, tal como observado pela microscopia eletrónica. Esse processo impacta o tamanho efetivo das partículas nanométricas, alterando assim as vantagens pretendidas dos materiais à nanoescala.

O confinamento geométrico de cadeias de polímeros também é conhecido por causar grande impacto sobre as propriedades termodinâmicas. Quando a fração de volume das nanopartículas é elevada, a distância entre estas é pequena e as cadeias de polímero entre as nanopartículas são reduzidas. Desta forma, as cadeias de polímero entre os agregados de nanopartículas estão confinadas e a densidade de emaranhamento entre as cadeias poliméricas é fortemente alterada, em partícula para polímeros lineares como o PLA. Este efeito tem sido qualitativamente atribuído à diminuição de propriedades de cedência e rutura, com maior influência em nanocompósitos poliméricos com elevada concentração de nanopartículas, tal como foi anteriormente observado. Esta área encontra-se identificada na literatura como um parâmetro importante, mas ainda não totalmente explicado, e é uma das linhas de investigação em curso na produção e aplicação de nanocompósitos para fabrico aditivo.

Em suma, os efeitos resultantes da nanoaditivação de polímeros com nanopartículas metálicas são, atualmente, um tópico de elevado interesse na comunidade da ciência de polímeros, uma vez que permitem alterar fortemente as propriedades mecânicas, embora ainda não se encontre perfeitamente aceite e definido um mecanismo que explique a sua origem. É expectável que, no futuro, a nanoaditivação polimérica apresente um enorme impacto no desenvolvimento de novos sistemas mecânicos, nomeadamente no ajuste das propriedades dos nanocompósitos poliméricos.

5. Conclusão e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusão

Esta dissertação apresentou como objetivo principal o estudo da utilização de nanocompósitos no processamento de produtos manufaturados, utilizando técnicas de fabrico aditivo, nomeadamente, na modelação por deposição de filamento fundido e na caracterização das suas propriedades térmicas, reológicas e mecânicas. O objetivo secundário consistiu na investigação de possíveis metodologias que possibilitem o aperfeiçoamento das propriedades do PLA, por forma a obter valores comparáveis com o polímero original.

Preparam-se quatro amostras, sendo que uma delas seria apenas constituída por PLA virgem e as três restantes corresponderiam a uma mistura entre PLA virgem e nanopó de cobre, em diferentes percentagens mássicas. As amostras resultantes de mistura foram denominadas com base na percentagem dos seus constituintes, PCU1, PCU3 e PCU5, correspondendo à matriz de PLA com 1%, 3% e 5% de nanopó de cobre, respetivamente.

Da análise dos resultados do índice de fluidez das amostras testadas, resultou um aumento para toda a gama de concentrações mássicas de nanopartículas de cobre. A amostra de PLA virgem apresenta um índice de fluidez de $8,943 \pm 0,264$ g/10 min o que, apesar de se encontrar em linha com o valor exposto no estudo realizado por Han T. *et al.* [82], se verifica superior à gama de 3 a 4 g/10 min apresentado em vários meios literários para as mesmas condições de teste. A amostra PCU1 apresenta um aumento de índice de fluidez para os $49,535 \pm 0,508$ g/10 min e, portanto, correspondendo a 4,5 vezes o valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar um aumento de 5,8 vezes comparativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando um índice de fluidez de $61,076 \pm 0,163$ g/10 min. Em concordância com o verificado para os restantes compósitos formados, o índice de fluidez de PCU5 aumentou 6,9 vezes relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $70,877 \pm 0,079$ g/10 min. Por sua vez, embora se verifique que os compósitos formados apresentam um crescimento comparativamente ao PLA virgem, a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica não se traduziu num incremento linear desta propriedade.

Para a condutividade térmica do PLA virgem verificou-se que esta se encontra bastante próxima da anunciada pelo fabricante, apresentando um valor $0,1296 \pm 0,0003$ W/m.K. Com o aumento da quantidade de nanopartículas de cobre observa-se um aumento da condutividade térmica dos compósitos formados, uma vez que as nanopartículas metálicas possuem uma condutividade muito superior que a apresentada pelas do PLA. A amostra PCU1 revelou um aumento de condutividade térmica para os $0,2196 \pm 0,0002$ W/m.K e, portanto, correspondendo a um incremento de 69,44% comparativamente ao valor exibido pelo PLA virgem testado. Em simultâneo, PCU3 viria a evidenciar um aumento de 72,84% relativamente ao valor obtido para o recurso virgem, apresentando uma condutividade térmica de $0,2240 \pm 0,0008$ W/m.K. Em conformidade com o esperado para os compósitos formados, a condutividade térmica de PCU5 aumentou 70,76% relativamente ao polímero não processado, passando a exibir um valor de $0,2213 \pm 0,0006$ W/m.K. Contudo, embora se verifique que PCU3 apresenta um crescimento de 2,00% em comparação com o valor medido para a amostra PCU1, observa-se uma diminuição do valor de condutividade térmica em 1,21% de PCU5 comparativamente a PCU3, o que revela que a incorporação de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA não se traduz, necessariamente, num incremento desta propriedade.

Foi usada microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a microanálise elementar (EDS) para observar a incorporação de nanopartículas metálicas (representados por pontos de cor branca e por pequenas estruturas em forma de aglomerado de nanopartículas metálicas com tamanho entre os 20 μm e os 250 nm). Foi possível observar, nas várias micrografias realizadas, um conjunto de aglomerados de nanopartículas de cobre de dimensões micrométricas e pontos brancos, que são atribuídos a aglomerados de nanopartículas de dimensão nanométrica. Todavia, a identificação química destes elementos é sustentada pela microanálise elementar das amostras (EDS), evidenciando, nas partículas brancas, a presença de cobre.

A análise das propriedades mecânicas incidiu nas quantidades de Módulo de Young (E), tensão (σ_y) e deformação (ϵ_y) de cedência, resistência à tração (σ_e), e tensão (σ_u) e deformação (ϵ_u) de rutura. O módulo de Young da amostra de PLA puro apresenta-se como sendo o menor valor de todos, correspondendo este a $1799,83 \pm 125,93$ MPa. A adição de cobre na matriz polimérica leva ao aumento do valor desta propriedade, sendo, contudo, menos notória à medida que essa quantidade aumenta, tornando-se quase estável para os três compósitos formados. Assim, para o compósito PCU1 obteve-se $2621,94 \pm 54,89$ MPa, (aumento de 45,68% relativamente à amostra de PLA puro), para PCU3 $2747,63 \pm 38,60$ MPa (um aumento de 52,66% relativamente à amostra de PLA virgem, e uma variação de 4,79% relativamente à amostra PCU1), para PCU5 um aumento na ordem dos 60,93% relativamente à amostra de PLA virgem, o que se verifica como uma variação bastante significativa. Contudo, realizando uma comparação para o compósito PCU3, apenas se verificou um aumento de 5,42% relativamente ao valor por si apresentado, de onde facilmente se conclui que a adição de nanopartículas de cobre na matriz polimérica de PLA, não revela um aumento linear para o módulo de Young. Para a tensão (e deformação) de cedência verifica-se que a amostra de PLA puro se apresenta como sendo o maior valor de todos, correspondendo este a $37,11 \pm 2,32$ MPa ($2,43 \pm 0,12$ %). A adição de cobre na matriz na polimérica leva à diminuição do valor destas propriedades, sendo, contudo, menos notória à medida que essa quantidade aumenta, tornando-se quase estável para os três compósitos formados. A resistência à tração, tensão de rutura e deformação na rutura da amostra de PLA puro apresentam-se como sendo os maiores valores de todos, quando comparados com os resultantes dos ensaios dos compósitos formados. A adição de cobre na matriz na polimérica leva à diminuição do valor deste conjunto de propriedades, ocorrendo, contudo, uma pequena variação à medida que essa quantidade aumenta, acabando por se tornar quase estável para os dois últimos compósitos formados.

Estes resultados podem ser interpretados atendendo aos efeitos evidentes que a incorporação das nanopartículas introduz no PLA virgem.

O aumento do índice de fluidez (MFI) dos nanocompósitos formados pode ser explicado pela fratura e encurtamento da cadeia molecular do PLA, provocadas pelas tensões de corte induzidas durante o processo de mistura por fusão. Este efeito é apresentado em vários recursos literários e sugere que a degradação da sua estrutura molecular estaria intrinsecamente relacionada com as tensões de corte induzidas durante a extrusão e, portanto, numa diminuição da viscosidade. Estas alterações na estrutura molecular do polímero, originam uma diminuição do seu peso molecular e, consequentemente, um aumento do índice de fluidez [83, 84].

A condutividade térmica foi interpretada à luz da teoria do potencial de Maxwell. Este modelo prevê as condutividades térmicas efetivas para baixas concentrações de material aditivo enquanto, no caso de concentrações elevadas de aditivo, as partículas começam a entrar em contacto entre si e formam cadeias condutoras no sentido do fluxo de calor, de modo que este modelo subestima o valor da condutividade térmica nesta região. Esta teoria antecipa que uma maior percentagem de cobre levaria a uma maior condutividade térmica do compósito formado, o que se verifica para as amostras de PCU1 e PCU3. Contudo, dado que esta teoria apenas se apresenta válida para

baixos valores de concentração de nanopartículas de cobre, quando a aditivação é feita em percentagens muito elevadas ela não é verificada e, por isso, observa-se uma estagnação para as percentagens mais elevadas [88].

O decréscimo das propriedades de resistência à tração e tensão de rutura pode apresentar-se como resultado de uma degradação parcial do PLA, efeito que viria a ser confirmado pelos resultados de MFI, da própria condensação da cadeia molecular do polímero e, até, encontrar-se diretamente relacionada com a insuficiência de adesão entre os materiais, isto é, na interface entre o polímero e as nanopartículas de cobre. Apesar de estes compósitos apresentarem um conjunto de propriedades de resistência fragilizadas, os seus valores finais apresentam capacidade suficiente para aplicação a uma ampla gama de novos materiais. Alterações bastante mais evidentes foram observadas para o alongamento na rutura, uma vez que, o aumento da percentagem de massa de nanopartículas de cobre no compósito levou a uma diminuição do seu resultado percentual, provocando uma redução deste parâmetro do valor original de 9,59% para 5,33%, correspondendo ao compósito PCU5. Em simultâneo, tal situação é frequentemente observada em aditivação de polímeros e formação de compósitos com cargas deste tipo e dimensão. Contudo, e de um ponto de vista genérico, a introdução de nanopartículas em matrizes poliméricas apresenta tendência para endurecer o material e as macromoléculas, limitando a possibilidade de orientação do polímero com nanopartículas comparativamente ao PLA virgem. Por sua vez, a pouca distorção do material pode ser vantajosa em algumas aplicações, tal como é o caso da produção de embalagens rígidas por injeção em molde.

Em jeito de conclusão, e sendo que um dos principais objetivos assentou no estudo sobre a utilização de nanocompósitos no processamento de produtos manufaturados, utilizando técnicas de fabrico aditivo, é possível afirmar-se que embora os valores de índice de fluidez atingidos sejam passíveis de aplicação em processos de fabrico por filamento fundido, estes encontram-se mais adequados para aplicação em técnicas de injeção em molde. Apesar de níveis de índice de fluidez mais elevados possibilitarem uma velocidade de operação superior, a temperatura mais baixa e com menor esforço por parte dos motores de extrusão, podem resultar em menor qualidade superficial e dimensional ou, no limite, inviabilizar a execução de um projeto, pelo que a difusão dos nanocompósitos formados ao fabrico por filamento fundido não se revela totalmente viável. Comparativamente ao grafeno e aos nanotubos de carbono, que funcionam como agentes nucleantes nos termoplásticos, acelerando a sua cristalização e provocando um arrefecimento mais rápido, o que pode contrariar as consequências de os nanocompósitos possuírem índices de fluidez excessivamente elevados não são, ainda, conhecidos estudos que identifiquem as nanopartículas de cobre como agentes de nucleação.

Com base no conjunto de resultados e conclusões alcançadas, é possível afirmar-se que todo o trabalho desenvolvido ao longo da presente dissertação foi bastante produtivo não permitindo, contudo, alcançar todos os objetivos inicialmente definidos para a presente dissertação. Por questões associadas à disponibilidade de equipamento e, por isso, ao tempo para conclusão do projeto, não foi possível proceder à medição da resistividade elétrica dos filamentos dos três compósitos formados e, consequentemente, à obtenção dos valores de condutividade elétrica associada e que constituía um dos objetivos do presente trabalho. Em simultâneo, atendendo ao aumento da capacidade de condutividade térmica dos filamentos, e sabendo que estas duas propriedades se encontram diretamente relacionadas, é possível dizer-se que esta característica foi potenciada não sendo, contudo, comprovado por um suporte experimental.

Em súmula, para além do procedimento experimental desenvolvido ter permitido uma maior proximidade e melhor compreensão do conceito de nanotecnologia e tudo o que este engloba, a análise apresentada ao longo deste documento permitiu reconhecer algumas falhas no conjunto de metodologias aplicadas, bem como revelar algumas dificuldades na interpretação de vários resultados obtidos, dada a falta de suporte literário para a presente temática. Posto isto, é de se

esperar que a dissertação desenvolvida venha abrir um conjunto de novas portas para o estudo da incorporação de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas.

5.2. Melhorias e Trabalhos Futuros

Ao longo da presente secção serão abordados os vários pormenores técnicos sobre os quais poderiam ser introduzidas um conjunto de melhorias e, em simultâneo, apresentadas algumas propostas para continuidade do estudo desta temática.

Com base no conjunto de resultados obtidos para a medição das propriedades dos compósitos formados, constatou-se a presença de variações bastante reduzidas, o que induz que se atingiu um valor máximo de potencialização das mesmas. Por forma a verificar a influência da quantidade de cobre na matriz polimérica sobre as estas, tornar-se-ia importante recorrer a concentrações mássicas ainda mais baixas, com o intuito avaliar e observar a sua variação e em que sentido estas apresentariam ou não um desenvolvimento mais evidente.

De um ponto de vista mais técnico, e atendendo a que as amostras foram preparadas com base na mistura por fusão dos componentes, sem se proceder a etapas de pré processamento, seria importante verificar a influência da realização de outros tipos de preparação sobre a dispersão das nanopartículas metálicas e, consequentemente, sobre as suas propriedades. Uma forma de melhorar a dispersão do nanopó de cobre na matriz polimérica seria recorrendo a soluções de nanopartículas, que apresentariam a vantagem de possuir uma distribuição de tamanhos mais monomodal e uma estabilidade que não é possível obter usando as nanopartículas sob a forma de um pó.

Propõe-se, ainda, estudar a diferença entre as propriedades de resistência mecânica de outros nanocompósitos de PLA, ou até de materiais provenientes de processos de reutilização, por forma a observar até que ponto estas podem ser afetadas ou variar entre si. Apesar de se prever que a resistência à tração e, até, o módulo de elasticidade venham a sofrer variações bastante acentuadas, seria importante realizar esse registo, por forma a aferir o impacto que a possível degradação, contaminação ou reação entre os elementos dos compósitos apresenta sobre as suas propriedades intrínsecas e a capacidade de aplicabilidade em fabrico por filamento fundido.

Apesar de ter constituído um dos objetivos iniciais da presente dissertação, como continuação do desenvolvimento dos compósitos formados no presente trabalho, seria bastante interessante proceder ao estudo sobre a caracterização elétrica destes, podendo, posteriormente, comparar-se e adaptar-se a sua aplicação em eletrónica como substituto de qualquer outro componente equivalente e atualmente utilizado no mercado.

As nanopartículas de cobre têm vindo a ganhar especial destaque em aplicações que visam a redução da ação bacteriana, começando a ser, maioritariamente, utilizadas no embalamento e produção de recipientes para transporte de bens alimentares. Embora já se comecem a incorporar outras partículas que aumentam a resistência de polímeros, como o caso do PLA, à degradação do meio exterior, seria importante verificar qual o efeito que a incorporação de nanopartículas de cobre apresentaria sobre a manutenção das propriedades originais do polímero ou atenuação da degradação do mesmo.

6. Referências Bibliográficas

1. American Society for Testing and Materials. *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*. 30 de Dezembro de 2015. Disponível em: <http://web.mit.edu/2.810/www/files/readings/AdditiveManufacturingTerminology.pdf>
2. *AM Vehicle Repair*. Met Powder Rep. 1 de Novembro de 2017. Página 439.
3. *NASA Funds System For 3D Printing In Space*. Met Powder Rep. 1 de Novembro de 2017.
4. Barnes J. E. *Manufacturing A Human Heel In Titanium Via 3D Printing*. The Medical Journal of Australia. Volume 202. 16 de Fevereiro de 2015. Página 118.
5. James W. J., Slabbekoorn M. A., Edgin W. A., Hardin C. K. *Correction of Congenital Malar Hypoplasia Using Stereolithography for Presurgical Planning*. Journal of Oral Maxillofacial Surgery. Volume 56. Abril de 1998. Páginas 512 a 517.
6. Chen R. K., Jin Y., Wensman J., Shih A. *Additive Manufacturing of Custom Orthoses and Prostheses - A Review*, *Additive Manufacturing*. Procedia CIRP. Volume 36. 2016. Páginas 199 a 204.
7. Andradý A. L.. *Plastics and Environmental Sustainability*. 2015. Páginas 19 a 44.
8. Zhong R. Y., Xun Xu, Klotz E., Newman S. T. *Intelligent Manufacturing in the Context of Industry 4.0: A Review*. Engineering. Volume 3. 1 de Outubro de 2017. Páginas 616 a 630.
9. Lasi H., Fettke P., Kemper H. G., Feld T., Newman H. M. *Industry 4.0*. Business and Information Systems Engineering: The International Journal of WIRTSCHAFTSINFORMATIK. Volume 6. Agosto de 2014. Páginas 239 a 242.
10. Rubmann M., Lorenz M., Gerbert P., Waldner M., Justus J., Engel P., Harnisch M. *Industry 4.0: The Future of Productivity and Growth in Manufacturing Industries*. 9 de Abril de 2015. Páginas 1 a 7.
11. Ahuett-Garza H., Kurfess T. *A Brief Discussion on the Trends of Habilitating Technologies for Industry 4.0 and Smart Manufacturing*. Manufacturing Letters. Volume 15. Janeiro de 2018. Páginas 60 a 63.
12. Huang S. H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. *Additive Manufacturing and Its Societal Impact: A Literature Review*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 16 de Volume 67. Outubro de 2012. Páginas 1191 a 1203.
13. Oropallo W., Piegl L. A. *Ten Challenges in 3D Printing*. Engineering With Computers. 12 de Volume 32. Junho de 2015. Páginas 135 a 148.
14. Mai J., Zhang L., Tao F., Ren L. *Customized Production Based on Distributed 3D Printing Services in Cloud Manufacturing*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. Volume 84. Abril de 2016. Páginas 71 a 83.
15. Ramírez A. S., D'Amato R., Haro F. B., Marcos M. I., Juanes J. A. *Novel Technique Based on Fused Filament Fabrication (FFF) and Robocasting to Create Composite Medical Parts*. Journal of Medical Systems. Maio de 2019. Páginas 1 a 9.

16. Pakkanen J., Manfredi D., Minetola P., Iuliano L. *About the Use of Recycled or Biodegradable Filaments for Sustainability of 3D Printing*. 2017. Páginas 776 a 785.
17. Depeisse M., Baumer M., Brown P., Charnley F., Ford S. J., Garmulewicz A., Knowles S., et al. *Unlocking Value for a Circular Economy Through 3D Printing: A Research Agenda*. Volume 115. Fevereiro de 2017. Páginas 75 a 84.
18. Murray A., Skene K., Hayes K. *The Circular Economy: An Interdisciplinary Exploration of the Concept and Application in a Global Context*. Volume 140. Fevereiro de 2017. Páginas 369 a 380.
19. European Commission. Circular Economy. 2019. Disponível em: https://ec.europa.eu/growth/industry/sustainability/circular-economy_pt.
20. European Commission. Towards a Circular Economy. 2019. Disponível em: https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_pt.
21. Mohammed M. I., Mohan M., Das A., Jonhson M. D., Badwal P. S., McLean D., Ginson I. *A Low Carbon Footprint Approach to the Reconstitution of Plastics into 3D Printer Filament for Enhanced Waste Reduction*. The International Conference on Design and Technology. 2017. Páginas 234 a 241.
22. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D. *3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective*. Volume 110. 1 de Fevereiro de 2017. Páginas 442 a 458.
23. Gardan J. *Additive Manufacturing Technologies: State of the Art and Trends*. International Journal of Production Research. Volume 54. 2016. Páginas 3118 a 3132.
24. Wohlers T., Gornet T. *History of Additive Manufacturing*. Wohlers Associates Inc. 2016. Páginas 1 a 38.
25. Srivastava M., Rathee S. *Optimization of FDM Process Parameters by Taguchi Method for Imparting Customized Properties to Components*. Virtual and Physical Prototyping. Volume 13. 2018. Páginas 203 a 210.
26. Iancu C., Iancu D., Stancioiu A. *From CAD to 3D Print via STL File Format*. 1 de Junho de 2010. Páginas 7 a 81.
27. Dambatta Y. S., Sarhan A. D. *Surface Rough Analysis, Modeling and Prediction in Fused Deposition Modeling Additive Manufacturing Technology*. International Scholarly and Scientific Research and Innovation. Volume 10. 2016. Páginas 1486 a 1493.
28. Dede E. M., Joshi S. N., Zhou F. *Topology Optimization, Additive Layer Manufacturing and Experimental Testing of an Air Cooled Heat Sink*. Journal of Mechanical Design. Volume 137. 20 de Novembro de 2015. Páginas 1 a 10.
29. Cwikla G., Grabowik C., kalinowski K., Paprocka I., Ociepka P. *The Influence of Printing Parameters on Selected Mechanical Properties of FDM/FFF 3D Printed Parts*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Páginas 1 a 9.
30. Sun Q., Rizvi G. M., Bellehumeur C. T., Gu P. *Effect of Processing Conditions on The Bonding Quality of FDM Polymer Filaments*. Rapid Prototyping Journal. Volume 14. 28 de Março de 2008. Páginas 72 a 80.

31. Wu W., Geng P., Li G., Zhao D., Zhang H., Zhao J. *Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D Printed PEEK and A Comparative Study Between PEEK and ABS*. Volume 8. 2015. Páginas 5834 a 5846.
32. Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. T. Q., Hui D. *Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges*. Volume 143. 15 de Junho de 2018. Páginas 172 a 196.
33. Koch C., Hulle L. V., Rudolph N. *Investigation of Mechanical Anisotropy of the Fused Filament Fabrication via Customized Tool Path Generation*. Volume 16. Agosto de 2017. Páginas 138 a 145.
34. Nancharaiah T., Raju D. R., Raju V. R. *An Experimental Investigation on Surface Quality and Dimensional Accuracy of FDM Components*. International Journal on Emerging Technologies. 2010. Páginas 106 a 111.
35. Garg A., Bhattacharya A., Batish A. *On Surface Finish and Dimensional Accuracy of FDM Parts after Cold Vapor Treatment*. Journal on Materials and Manufacturing Processes. Volume 31. 24 de Julho de 2015. Páginas 522 a 529.
36. Yaman U. *Shrinkage Compensation of Holes via Shrinkage of Interior Structure in FDM Process*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. Volume 94. Fevereiro de 2018. Páginas 2187 a 2197.
37. Campbell T., Williams C., Ivanova O., Garrett B. *Could 3D Printing Change the World? Technologies, Potential and Implications of Additive Manufacturing*. Atlantic Council of the United States. Outubro de 2011. Páginas 1 a 16.
38. Redwood B., Scheffer F., Garrett B. *3D Printing Handbook: Technologies, Design and Applications*. 2017. Páginas 27 a 52.
39. Cheremisinoff N. P. *The Handbook of Polymer Science and Technology: Composites and Specialty Applications*. Volume 4. 1989. Páginas 63 a 80.
40. Xu X. F., Wang R., Tan Z. Y., Yang H. D., Zhang M. Y., Zhang H. X. *Effects of Polybutadiene-g-SAN Impact Modifiers on the Morphology and Mechanical Behaviors of ABS Blends*. European Polymer Journal. Volume 41. Agosto de 2005. Páginas 1919 a 1926.
41. Shonaike G. O., Simon G. P. *Polymer Blends and Alloys*. 1999. Páginas 23 a 52.
42. Wotzel K., Wirth R., Flake M. *Life Cycle Studies on Hemp Fiber Reinforced Components and ABS for Automotive Parts*. Macromolecular Materials and Engineering. Volume 272. 21 de Janeiro de 2000. Páginas 121 a 127.
43. Gupta A. P., Kumar V. *New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers - Polylactide: A Critique*. European Polymer Journal. Volume 43. Outubro de 2007. Páginas 4053 a 4074.
44. Nagarajan V., Mohanty A. K., Misra M. *Perspective on Poly(lactic Acid (PLA) Based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. Volume 4. 2016. Páginas 2899 a 2916.
45. Kolybaba M., Tabil L. G., Panigrahi S., Crerar W. J., Powell T., Wang B. *Biodegradable Polymers: Past, Present and Future*. The Society for Engineering in Agricultural, Food and Biological Systems. 4 de Outubro de 2003. Páginas 1 a 15.

46. Nampoothiri K. M., Nair N. R., Jonh R. P. *An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research*. Volume 101. Novembro de 2010. Páginas 8493 a 8501.
47. Materials Property Data. *Overview of Materials for Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), Extruded & Overview of Materials for Polylactic Acid (PLA) Biopolymer, Extruded*. 2019. Disponível em: <https://matweb.com>.
48. Tielas A., Gabriel B., Santos C., Gracia D., Alcorta J., Gálvez S., Neto V. *et al. Nanomaterials: Guide for the SUDOE Space Industry*. CarbonInspired 2.0. 2014. Páginas 11 a 37.
49. International Organization for Standardization by Technical Committee 229. *ISO/TS 80004-1: 2015, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core Terms*. 2015.
50. International Organization for Standardization by Technical Committee 146. *ISO/TR 27628: 2007, Workplace Atmospheres - Ultrafine, Nanoparticle and Nanostructured Aerosols - Inhalation Exposure Characterization and Assessment*. 2007.
51. International Organization for Standardization by Technical Committee 229. *ISO/TS 27687: 2008, Nanotechnologies - Terminology and Definitions for Nanoobjects - Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate*. 2008.
52. Heer W. A. de, Berger C., Ruan M., Sprinkle M., Li X., Hu Y., Zhang B., *et al. Large Area and Strutured Epitaxial Graphene Produced by Confinement Controlled Sublimation of Silicon Carbide*. Proceedings of the National Academy of Sciences. Volume 108. 11 de Outubro de 2011. Páginas 16900 a 169005.
53. Chen X., Xia J., Peng J., Li W., Xie S. *Carbon Nanotube Metal Matrix Composites Prepared by Electroless Plating*. Volume 60. 1 de Fevereiro de 2000. Páginas 301 a 306.
54. Yoon J. T., Lee S. C., Jeong Y. G. *Effects of Grafted Chain Length on Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites Containing Polylactide-Grafted Carbon Nanotubes*. Volume 70. Maio de 2010. Páginas 776 a 782.
55. Kuan C. F., Kuan H. C., Ma C. C. M., Chen C. H. *Mechanical and Electrical Properties of Multi-wall Carbon Nanotube/Polylactic Acid Composites*. Journal of Physics and Chemistry os Solids. Volume 69. Junho de 2008. Páginas 1395 a 1398.
56. Yang X., Heuzey M. C., Therriault D., Guo S. *3D Printing of a Multifunctional Nanocomposite Helical Liquid Sensor*. Royal Society of Chemistry: Nanoscale. Volume 7. 12 de Março de 2015. Páginas 6451 a 6456.
57. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S. *Graphene Based Materials, Past, Present and Futures*. Volume 56. Outubro de 2011. Páginas 1178 a 1271.
58. Galpaya D., Wang M., Liu M. Motta N., Waclawik E. R., Yan C. *Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-polymer Nanocomposites*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Volume 1. 2012. Páginas 30 a 49.
59. Daver F., Lee K. P. M., brandt M., Shanks R. *Cork-PLA Composite Filaments for Fused Deposition Modeling*. Volume 168. 10 de Novembro de 2018. Páginas 230 a 237.
60. Fernandes E. M., Correlo V. M., Mano J. F., Reis R. R. *Cork-polymer Biocomposites: Structural and Thermal Properties*. Volume 82. 5 de Outubro de 2015. Páginas 282 a 289.

61. Silva S. P., Sabino M. A., Fernandes E. M., Correlo V. M., Boesel L. F., Reis R. L. *Cork: Properties, Capabilities and Applications*. International Materials Review. Volume 53. 18 de Julho de 2013. Páginas 345 a 365.
62. Shi Z. M., Dong J., Ma W. *Progress in Materials and Processes*. International Conference on Materials and Products Manufacturing Technologies. Volume 1. 31 de Janeiro de 2013. Páginas 708 a 711.
63. Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K., Kumar B. M. *Copper Nanoparticles: Synthetic Strategies, Properties and Multifunctional Applications*. International Journal of Nanoscience. Volume 13. Maio de 2014. Páginas 1 a 22.
64. Wahyudi S., Soepriyanto S., Mubarak M. Z., Sutarno. *Synthesis and Applications of Copper Nanopowder - A Review*. 7th Nanoscience and nanotechnology Symposium. Julho de 2018. Páginas 2 a 9.
65. Poblete V. H., Álvarez M. P., Fuenzalida V. M. *Conductive Copper-PMMA Nanocomposites: Microstructure, Electrical Behavior and Percolation Threshold as a Function of Metal Filler Concentration*. Polymer Composites. Volume 30. 23 de Setembro de 2008. Páginas 328 a 333.
66. Theivasanthi T., Alagar M. *Nano Sized Copper Particles by Electrolytic Synthesis and Characterizations*. International Journal of the Physical Sciences. Volume 6. 4 de Agosto de 2011. Páginas 3662 a 3671.
67. Kadam S. L. *Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles by Using Electromechanical Method*. International Journal of Scientific and Engineering Research. Volume 7. Novembro de 2016. Páginas 1067 a 1069.
68. Jankovic Z., Pavlovic M. M., Pavlovic M. R. P., Nikolic N. D., Zecevic V., Pavlovic G. P. *Electrical Conductivity of Poly (L Lactic Acid) and Poly (3-Hydroxybutyrate) Composites Filled with Galvanostatically Produced Copper Powder*. Janeiro de 2018. Páginas 285 a 292.
69. Aldrich Product Catalog. *Copper Nanopowder 794317-25G*. Aldrich Chemistry. 2019. Disponível em: <https://sigmaaldrich.com/catalog/product/alrich/794317>.
70. Tjong S. C., Liang G. D., Bao L. P. *Electrical Behavior of Polypropylene/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites with Low Percolation Treshold*. Scripta Materialia. Volume 57. Setembro de 2007. Páginas 461 a 464.
71. American Society for Testing and Materials. *ASTM D1328: 2010, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. ASTM International. West Conshohocken Unites States, 2010.
72. Cogswell F. N. *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*. Volume 1. 1 de Janeiro de 1981. Páginas 17 a 19.
73. Brito G. F., Agrawal P., Araújo E. M., de Mélo T. J. A. *Poly(lactide)/Biopolyethylene Bioblends*. Polímeros. Volume 22. 9 de Novembro de 2012. Páginas 427 a 429.
74. Warzoja R. J., Fleischer A. S. *Determining the Thermal Conductivity of Liquids Using the Transient Hot Disk Method*. International Journal of Heat and Mass Transfer. Volume 71. 2014. Páginas 790 a 807.
75. Al Ashraf A. *Thermal Conductivity Measurement by Hot Disk Analyzer*. 30 de Dezembro de 2014. Páginas 1 a 7.

76. International Organization for Standardization by Technical Committee 61 SC 5. *ISO 22007-2: 2008, Plastics - Determination of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity - Part 2: Transient Plane Heat Source (Hot Disc) Method*. 2008.
77. American Society for Testing and Materials. *ASTM D3379-75: 1998, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials*. ASTM International. West Conshohocken Unites States, 1998.
78. Srisawat N., Pivsa-Art S., Pavasupree S., O-charoen N., Pivsa-Art W., Suwannamek N. *Polymer Blends from Poly(L-lactic acid) and Poly(butylene-succinate-co-adipate)*. 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Maio de 2011. Páginas 1 a 5.
79. Ramli S. N. R., Fadzullah S. H. S., Mustafa Z. *The Effect of Alkaline Treatment and Fiber Length on Pineapple Leaf Fiber Reinforced Poly Lactic Acid Biocomposites*. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering). 13 de Março de 2016. Páginas 111 a 115.
80. Ota W. N. *Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automóvel*. Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Federal do Paraná. 2004. Páginas 43 a 68.
81. Kersting D. F., Wiebeck H., Esper F. J. *Estudo do Teor de Poros e Vazios, Densidade e Espessura de Compósitos Produzidos por Laminação Manual Curados via Micro-ondas*. 21^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 13 de Novembro de 2014. Páginas 2002 a 2009.
82. Han T., Xin Z., Shi Y., Zhao S., Meng X., Xu H., Zhou S. *Control of Thermal Degradation of Poly(lactic acid) Using Functional Polysilsesquioxane Microspheres as Chain Extenders*. Journal of Applied Polymer Science. Volume 132. 30 de Janeiro de 2015. Páginas 41977 a 41987.
83. Rojas-González A. F., Carrero-Mantilla J. I. *Thermal Degradation Kinetic of Polylactic Acid in Multiple Extrusions*. Ingeniería y Universidad, Bogotá. Volume 19. Julho de 2015. Páginas 189 a 206.
84. Peinado V., Castell P., Garcia L., Fernández A. *Effect of Extrusion on the Mechanical and Rheological Properties of a Reinforced Poly(lactic acid): Reprocessing and Recycling of Biobased Materials*. Materials (Basel). Volume 8. 19 de Outubro de 2015. Páginas 7106 a 7117.
85. Tong X., Song F., Li M., Wang X., Chin I., Wang Y. *Fabrication of Graphene/Poly lactide Nanocomposites with Improved Properties*. Composites Science and Technology. Volume 88. 14 de Novembro de 2013. Páginas 33 a 38.
86. Wang L., Qiu J., Wang Y., Sakai E., Wei X. *The Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes/Poly lactic Acid Nanocomposites Prepared by Twin-screw Extrusion*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. Volume 89. Outubro de 2016. Páginas 18 a 25.
87. Tavman J. H. *Thermal and Mechanical Properties of Aluminum Powder - Filled High-Density Polyethylene Composites*. Journal of Applied Polymer Science. Volume 62. 19 de Dezembro de 1996. Páginas 2161 a 2167.
88. Lyut A. S., Molefi J. A., Krump H. *Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Copper Powder Filled Low-Density Polyethylene Composites*. Polymer Degradation and Stability. Volume 91. Julho de 2006. Páginas 1629 a 1636.

89. Costa A. N. *Nanocompósitos de Matriz Polimérica para Impressão 3D*. Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Universidade de Aveiro. 2016. Páginas 31 a 47.
90. Crosby A. J., Lee J. Y. *Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties*. Polymer Reviews. Volume 47. 26 de Abril de 2007. Páginas 217 a 229.
91. Ilnicka A., Walczyk M., Lukaszewicz J., Janczak K., Malinowski R. *Antimicrobial Carbon Materials Incorporating Copper Nano-crystallites and their PLA Composites*. Journal of Applied Polymer Science. Volume 133. 20 de Maio de 2016. Páginas 2420 a 2431.
92. Wong C. P., Bollampally R. S. *Thermal Conductivity, Elastic Modulus and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with Ceramic Particles for Electronic Packaging*. School of Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. Volume 74. 19 de Abril de 1999. Páginas 3396 a 3403.